

ORGANIC METAL COMPLEX AND LIGHT-EMITTING DEVICE USING SAME

Patent number: WO2005054261 (A1)
Publication date: 2005-06-16
Inventor(s): INOUE HIDEKO [JP]; SEO SATOSHI [JP]; SHITAGAKI SATOKO [JP]; ABE HIROKO [JP]
Applicant(s): SEMICONDUCTOR ENERGY LAB [JP]; INOUE HIDEKO [JP]; SEO SATOSHI [JP]; SHITAGAKI SATOKO [JP]; ABE HIROKO [JP]
Classification:
- international: C07F15/00; C09K11/06; H01L51/00; H05B33/14; H01L51/50; C07F15/00; C09K11/06; H01L51/00; H05B33/14; H01L51/50; (IPC1-7): C07F15/00; C09K11/06; H05B33/14
- european: C07F15/00N3; C09K11/06; H01L51/00M12F2; H05B33/14
Application number: WO2004JP18079 20041129
Priority number(s): JP20030403822 20031202

Also published as:

US2005242715 (A1)
 US7238806 (B2)
 US2007213527 (A1)
 KR20060103941 (A)
 JP3810789 (B2)

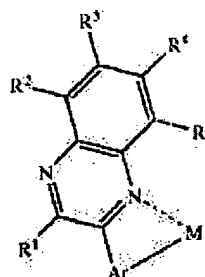
more >>

Cited documents:

XP002987764 (A)
 XP002987765 (A)
 XP002987766 (A)
 XP002987767 (A)

Abstract of WO 2005054261 (A1)

An organic metal complex is characterized by having a structure represented by the general formula (1) below. In the formula, R¹-R⁵ respectively represent a hydrogen atom, a halogen element, an acyl group, an alkyl group, an alkoxy group, an aryl group, a cyano group or a heterocyclic residue; Ar represents an aryl group having an electron-withdrawing substituent or a heterocyclic residue having an electron-withdrawing substituent; and M represents a group IX element or a group X element.



(1)

Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005 年 6 月 16 日 (16.06.2005)

PCT

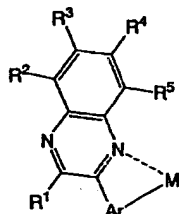
(10) 国際公開番号
WO 2005/054261 A1

- (51) 国際特許分類: C07F 15/00, C09K 11/06, H05B 33/14
(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/018079
(22) 国際出願日: 2004 年 11 月 29 日 (29.11.2004)
(25) 国際出願の言語: 日本語
(26) 国際公開の言語: 日本語
(30) 優先権データ:
特願2003-403822 2003 年 12 月 2 日 (02.12.2003) JP
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社
半導体エネルギー研究所 (SEMICONDUCTOR EN-
ERGY LABORATORY CO., LTD.) [JP/JP]; 〒2430036
神奈川県厚木市長谷398番地 Kanagawa (JP).
(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 井上 英子 (IN-
OUE, Hideko) [JP/JP]; 〒2430036 神奈川県厚木市長谷
398番地 株式会社半導体エネルギー研究所内 Kana-
gawa (JP). 瀬尾 哲史 (SEO, Satoshi) [JP/JP]; 〒2430036
神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社半導体エネル
ギー研究所内 Kanagawa (JP). 下垣 智子 (SHITAGAKI,
Satoko) [JP/JP]; 〒2430036 神奈川県厚木市長谷398番
地 株式会社半導体エネルギー研究所内 Kanagawa (JP).
安部 寛子 (ABE, Hiroko) [JP/JP]; 〒2430036 神奈川県
厚木市長谷398番地 株式会社半導体エネルギー研究
所内 Kanagawa (JP).
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が
可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,
BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,

[続葉有]

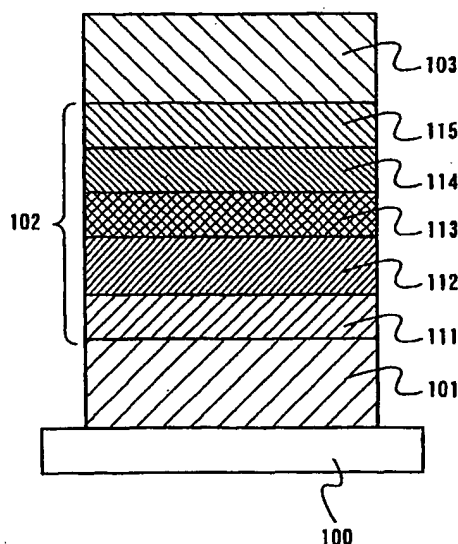
(54) Title: ORGANIC METAL COMPLEX AND LIGHT-EMITTING DEVICE USING SAME

(54) 発明の名称: 有機金属錯体およびそれを用いた発光素子



(1)

(57) Abstract: An organic metal complex is characterized by having a structure represented by the general formula (1) below. In the formula, R¹-R⁵ respectively represent a hydrogen atom, a halogen element, an acyl group, an alkyl group, an alkoxy group, an aryl group, a cyano group or a heterocyclic residue; Ar represents an aryl group having an electron-withdrawing substituent or a heterocyclic residue having an electron-withdrawing substituent; and M represents a group IX element or a group X element.



[続葉有]



DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

IS, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

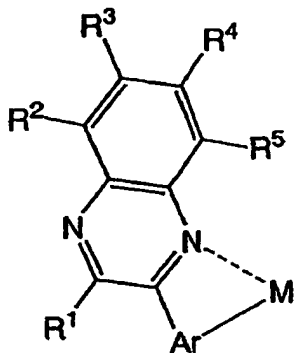
- 国際調査報告書
- 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受理の際には再公開される。

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE,

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

本発明の有機金属錯体は下記一般式(1)で表される構造を有することを特徴とする。式中、 $R^1 \sim R^5$ は水素、ハロゲン元素、アシル基、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、シアノ基、複素環残基のいずれかを表す。またArは、電子吸引性置換基を有するアリール基または電子吸引性置換基を有する複素環残基を表す。また、Mは第9族元素または第10族元素を表す。



(1)

明細書

有機金属錯体およびそれを用いた発光素子

5 技術分野

本発明は、新規な有機金属錯体に関する。特に、三重項励起状態を発光に変換できる有機金属錯体に関する。また本発明は、陽極と、陰極と、電界を加えることで発光が得られる有機化合物を含む層（以下、「発光物質を含む層」と記す）と、を有する発光素子に関する。

10 背景技術

有機化合物（有機分子）は、光を吸収するとエネルギーを持った状態（励起状態）となる。この励起状態を経由することにより、種々の反応（光化学反応）を起こす場合や発光（ルミネッセンス）を生じる場合があり、様々な応用がなされている。

- 15 光化学反応の一例として、一重項酸素の不飽和有機分子との反応（酸素付加）がある（例えば、非特許文献1参照）。酸素分子は基底状態が三重項状態であるため、一重項状態の酸素（一重項酸素）は直接の光励起では生成しない。しかしながら、他の三重項励起分子の存在下においては一重項酸素が生成し、酸素付加反応に至ることができる。この時、前述の三重項励起分子を形成でき
- 20 る化合物は、光増感剤と呼ばれる。

このように、一重項酸素を生成するためには、三重項励起分子を光励起で形成できる光増感剤が必要である。しかしながら、通常の有機化合物は基底状態が一重項状態であるため、三重項励起状態への光励起は禁制遷移となり、三重

項励起分子は生じにくい（通常は一重項励起分子が生じる）。したがって、このような光増感剤としては、一重項励起状態から三重項励起状態への項間交差を起こしやすい化合物（あるいは、直接三重項励起状態へ光励起されるという禁制遷移を許容する化合物）が求められている。言い換えれば、そのような化合物は光増感剤としての利用が可能であり、有益と言える。

また、そのような化合物は、しばしば燐光を放出することがある。燐光とは多重度の異なるエネルギー間の遷移によって生じる発光のことであり、通常の有機化合物では三重項励起状態から一重項基底状態へ戻る際に生じる発光のことをさす（これに対し、一重項励起状態から一重項基底状態へ戻る際の発光は、
10 蛍光と呼ばれる）。燐光を放出できる化合物、すなわち三重項励起状態を発光に変換できる化合物（以下では、「燐光性化合物」と記す）の応用分野としては、発光性の化合物として有機化合物を用いた発光素子が挙げられる。

この発光素子は、薄型軽量・高速応答性・直流低電圧駆動などの特性から、次世代のフラットパネルディスプレイ素子として注目されているデバイスである。
15 る。また、自発光型であり視野角が広いことから、視認性も比較的良好であり、携帯機器の表示画面に用いる素子として有効と考えられている。

有機化合物を発光体として用いる場合、発光素子の発光機構はキャリア注入型である。すなわち、電極間に発光層を挟んで電圧を印加することにより、陰極から注入された電子および陽極から注入されたホールが発光層中で再結合し
20 て励起分子を形成し、その励起分子が基底状態に戻る際にエネルギーを放出して発光する。

そして、励起分子の種類としては、先に述べた光励起の場合と同様、一重項励起状態（ S^* ）と三重項励起状態（ T^* ）が可能である。また、発光素子にお

けるその統計的な生成比率は、 $S^* : T^* = 1 : 3$ であると考えられている（例えば、非特許文献2参照）。

しかしながら、一般的な有機化合物は室温において、三重項励起状態からの発光（燐光）は観測されず、通常は一重項励起状態からの発光（蛍光）のみが
5 観測される。有機化合物の基底状態は通常、一重項基底状態（ S_0 ）であるため、 $T^* \rightarrow S_0$ 遷移（燐光過程）は強度の禁制遷移となり、 $S^* \rightarrow S_0$ 遷移（蛍光過程）は許容遷移となるからである。

したがって、発光素子における内部量子効率（注入したキャリアに対して発生するフォトンの割合）の理論的境界は、 $S^* : T^* = 1 : 3$ であることを根拠
10 に25%とされていた。

ところが、上述した燐光性化合物を用いれば、 $T^* \rightarrow S_0$ 遷移（燐光過程）が許容されるため、内部量子効率は75～100%にまで理論上は可能となる。つまり、従来の3～4倍の発光効率が可能となる。実際、燐光性化合物を用いた発光素子が相次いで発表され、その発光効率の高さが注目されている（例え
15 ば、非特許文献3、非特許文献4参照）。

非特許文献3では白金を中心金属とするポルフィリン錯体を、非特許文献4ではイリジウムを中心金属とする有機金属錯体を用いており、いずれの錯体も燐光性化合物である。

また、イリジウムを中心金属とする有機金属錯体（以下、「イリジウム錯体
20 」と記す）を含む層と、公知の蛍光性化合物であるDCM2を含む層とを交互に積層することにより、イリジウム錯体で生成した三重項励起エネルギーをDCM2に移動させ、DCM2の発光に寄与させることもできる（例えば、非特許文献5参照）。この場合、DCM2の一重項励起状態の量（通常であれば2

5%以下)は、通常に比べて増幅されるため、DCM2の発光効率は増大する。これはいわば、燐光性化合物であるイリジウム錯体の増感作用とも言える。

非特許文献3～非特許文献5に示されるとおり、燐光性化合物を用いた発光素子は、従来よりも高い発光効率を達成できる(つまり、少ない電流で高い輝度を達成できる)。したがって、燐光性化合物を用いた発光素子は、高輝度発光・高発光効率を達成するための手法として、今後の開発において大きなウェートを占めるものと考えられる。

以上のように、燐光性化合物は項間交差を起こしやすく、なおかつ三重項励起状態からの発光(燐光)を生じやすいため、光増感剤としての利用や、燐光材料としての発光素子への適用が有用であり、期待されている化合物であるが、その数は少ないのが現状である。

数少ない燐光性化合物の中で、非特許文献4や非特許文献5で用いられているイリジウム錯体は、オルトメタル錯体と呼ばれる有機金属錯体の一種である。この錯体は燐光寿命が数百ナノ秒であり、また、燐光量子収率も高いことから、上述のポルフィリン錯体に比べると輝度の上昇に伴う効率の低下が小さいため、発光素子において有効である。その意味でも、このような有機金属錯体は、三重項励起状態への直接光励起や項間交差を起こしやすい化合物、しいては燐光性化合物を合成するための一つの指針である。

非特許文献4や非特許文献5で用いられているイリジウム錯体の配位子の構造は比較的単純であり、色純度の良い緑色発光を示すが、発光色を他の色に変えるためには配位子の構造を変える必要がある。例えば、非特許文献6では、種々の配位子およびその配位子を用いたイリジウム錯体が合成されており、いくつかの発光色を実現している。

しかしながら、これらの配位子の多くは合成が困難、あるいは合成に要するステップ数が多く、材料自体の価格の上昇にもつながる。これらの有機金属錯体において燐光発光させるためには、イリジウムや白金を中心金属として用いる場合が多いが、これらの金属原料自体が高価な上に、配位子までもが高価になってしまうことになる。また、色純度の良い青色の発光色も実現されていない。

さらに、非特許文献7では、ジベンゾ[f, h]キノキサリン誘導体を配位子として用いたイリジウム錯体を合成されており、それらを用いた発光素子は高効率ではあるがオレンジーレッド色発光を示し、色純度の良い赤色発光色は
10 実現されていない。

また、有機金属錯体は一般的に分解しやすく、分解しにくいものでも分解温度は決して高くはない。つまり、耐熱性に乏しいため、発光素子のような電子デバイスに応用する際に問題となる。

以上のことから、容易に合成でき、発光色を他の色に変えることのできる配
15 位子を用い、耐熱性にも優れた有機金属錯体を合成する必要がある。それにより、安価で多様な光増感剤や燐光材料（すなわち三重項励起状態への項間交差が起こりやすい材料）が得られるためである。

非特許文献1：井上晴夫、外3名、基礎化学コース 光化学I（丸善株式会社）、106-110

20 非特許文献2：筒井哲夫、応用物理学会 有機分子・バイオエレクトロニクス分科会 第3回講習会テキスト、31-37（1993）

非特許文献3：D. F. オブライエン、外3名、アプライド フィジクス レターズ、vol. 74、No. 3、442-444（1999）

非特許文献4：テツオ ツツイ、外8名、ジャパニーズ ジャーナル オブ
アプライド フィジクス、vol. 38、L1502-L1504 (1999
)

非特許文献5：M. A. バルド、外2名、ネイチャー (ロンドン)、vol.
5 403、750-753 (2000)

非特許文献6：M. トンプソン、外10名、第10回 インターナショナル
ワークショップ オン インオーガニック アンド オーガニック エレクト
ロルミネッセンス (EL '00)、35-38

非特許文献7：J. デュアン、外2名、アドバンスト マテリアル (200
10 3)、15、No. 3、FEB5

発明の開示

(発明が解決しようとする課題)

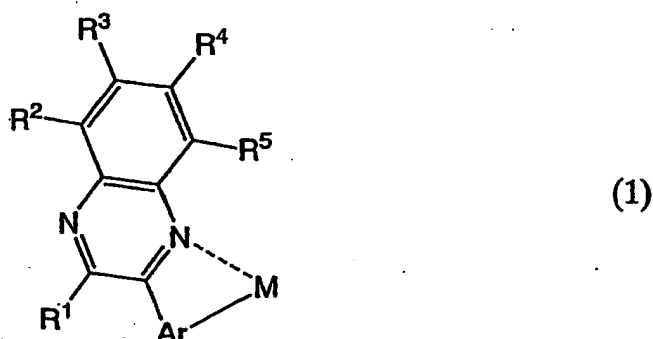
本発明では、量子効率が高かつ合成の容易な配位子を用いることにより、
15 三重項励起状態への項間交差が起こりやすい新規な有機金属錯体を提供するこ
とを課題とする。また特に、耐熱性に優れた新規な有機金属錯体を提供するこ
とを課題とする。

また、前記有機金属錯体を用いて発光素子を作製することにより、耐熱性お
よび色純度の高い発光素子を提供することを課題とする。さらには前記発光素
20 子を用いて発光装置を作製することにより、消費電力の低い発光装置を提供す
ることを課題とする。

(課題を解決するための手段)

本発明者は鋭意検討を重ねた結果、下記一般式(1)で表される構造を有す

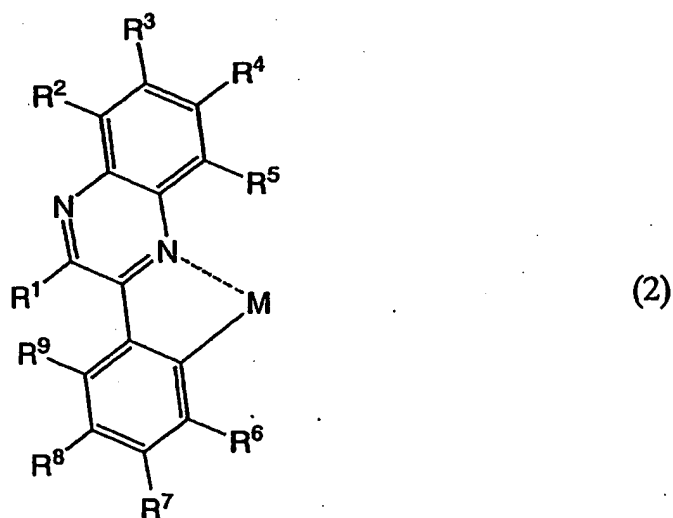
る有機金属錯体が、発光発光できることを見出した。



(式中、 $R^1 \sim R^5$ は水素、ハロゲン元素、アシル基、アルキル基、アルコキシ
ル基、アリール基、シアノ基、複素環残基のいずれかを表す。またArは、電
子吸引性置換基を有するアリール基または電子吸引性置換基を有する複素環残
基を表す。また、Mは第9族元素または第10族元素を表す。)

したがって本発明の構成は、上記一般式(1)で表される構造を有する有機
金属錯体を提供するものである。

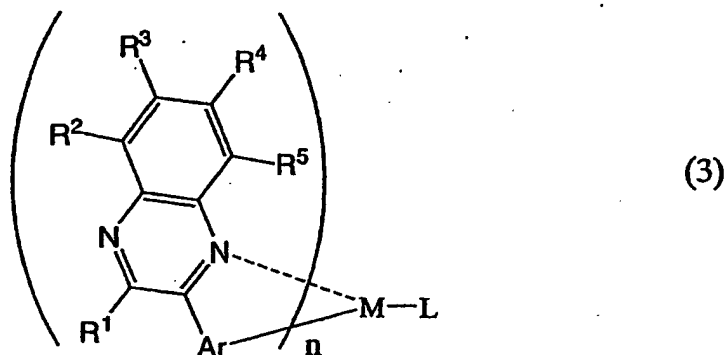
特に、下記一般式(2)で表される構造を有する有機金属錯体が好ましい。



(式中、 $R^1 \sim R^5$ は水素、ハロゲン元素、アシル基、アルキル基、アルコキシ
ル基、アリール基、シアノ基、複素環残基のいずれかを表す。また $R^6 \sim R^9$ の

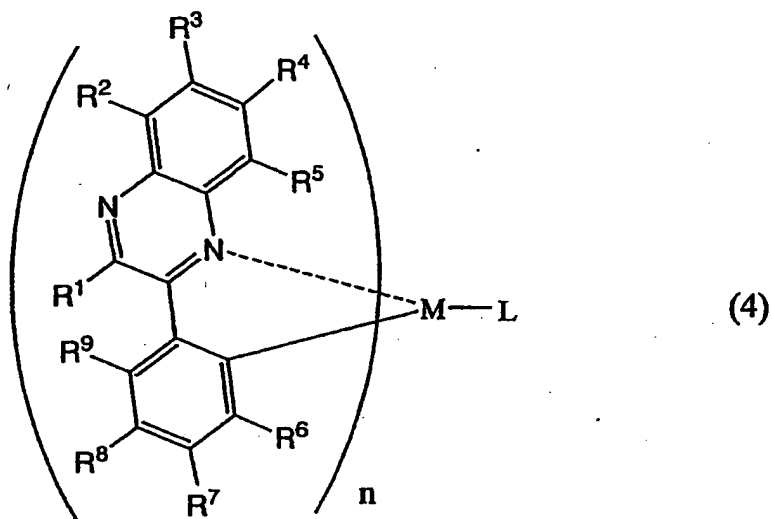
いずれかは電子吸引性置換基を有し、さらに水素、ハロゲン元素、アシル基、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、シアノ基、複素環残基のいずれかを表す。また、Mは第9族元素または第10族元素を表す。）

また特に、下記一般式（3）で表される有機金属錯体が、燐光発光できることを見出した。



（式中、 $R^1 \sim R^5$ は水素、ハロゲン元素、アシル基、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、シアノ基、複素環残基のいずれかを表す。またArは、電子吸引性置換基を有するアリール基または電子吸引性置換基を有する複素環残基を表す。また、Mは第9族元素または第10族元素を表し、前記Mが第9族元素の場合は $n=2$ 、第10族元素の場合は $n=1$ となる。またLは、ベータジケトン構造を有するモノアニオン性の配位子、またはカルボキシ基を有するモノアニオン性の二座キレート配位子、またはフェノール性水酸基を有するモノアニオン性の二座キレート配位子、のいずれかを表す。）

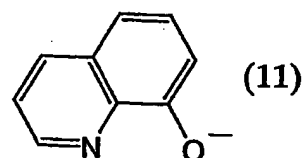
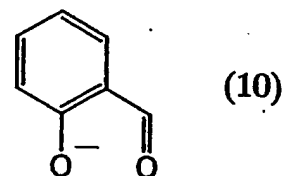
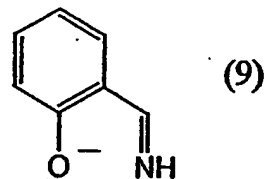
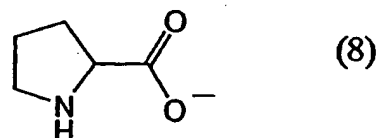
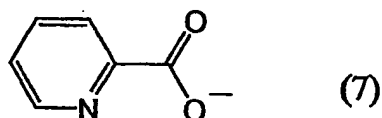
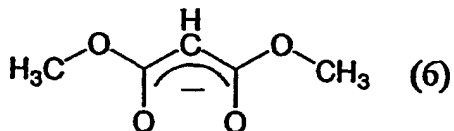
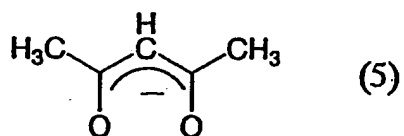
したがって本発明の構成は、上記一般式（3）で表される有機金属錯体を提供するものである。特に、下記一般式（4）で表される有機金属錯体が、好ましい。



- (式中、 $R^1 \sim R^5$ は水素、ハロゲン元素、アシル基、アルキル基、アルコキシル基、アリール基、シアノ基、複素環残基のいずれかを表す。また $R^6 \sim R^9$ のいずれかは電子吸引性置換基を有し、さらに水素、ハロゲン元素、アシル基、アルキル基、アルコキシル基、アリール基、シアノ基、複素環残基のいずれかを表す。また、Mは第9族元素または第10族元素を表し、前記Mが第9族元素の場合は $n=2$ 、第10族元素の場合は $n=1$ となる。またLは、ベータジケトン構造を有するモノアニオン性の配位子、またはカルボキシル基を有するモノアニオン性の二座キレート配位子、またはフェノール性水酸基を有するモノアニオン性の二座キレート配位子のいずれかを表す。)

- なお、上記一般式(1)～(4)において、配位子Lは、ベータジケトン構造を有するモノアニオン性の配位子、またはカルボキシル基を有するモノアニオン性の二座キレート配位子、またはフェノール性水酸基を有するモノアニオン性の二座キレート配位子であれば何でもよいが、以下の構造式(5)～(11)に示すモノアニオン性の配位子のいずれかが好ましい。これらのモノアニオン性のキレート配位子は、配位能力が高く、また、安価に入手することがで

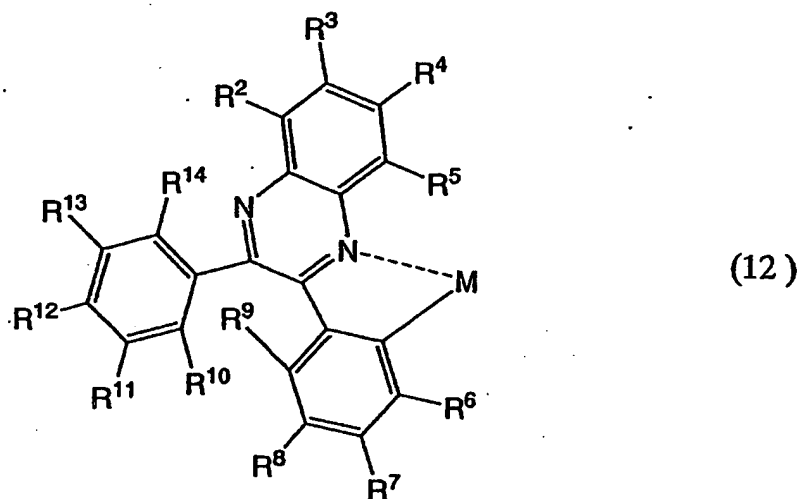
きるため、有効である。



なお、上記一般式 (1) または (2) で表される構造を有する有機金属錯体、または上記一般式 (3) または (4) で表される有機金属錯体において、電子
5 吸引性置換基としては、ハロゲン基またはハロアルキル基のいずれかが好ましい。これらの電子吸引性置換基により、上記一般式 (1) または (2) で表される構造を有する有機金属錯体、または上記一般式 (3) または (4) で表される有機金属錯体の色度調整および量子効率を向上させることができるため、有効である。

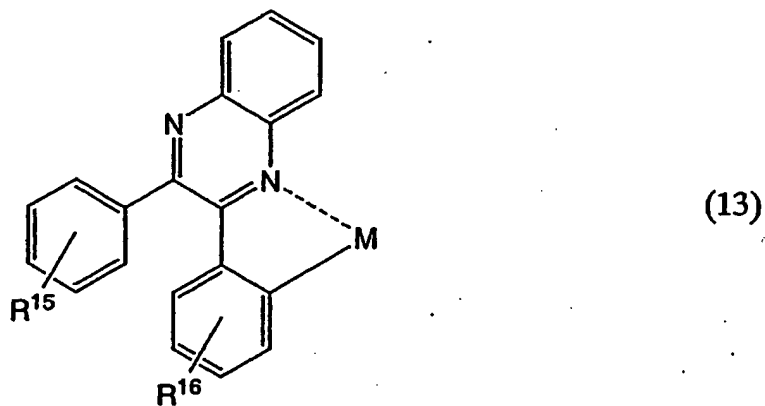
10 さらに、上記一般式 (1) または (2) で表される構造を有する有機金属錯体、または上記一般式 (3) または (4) で表される有機金属錯体において、電子吸引性置換基としては、フルオロ基またはトリフルオロメチル基のいずれかが好ましい。フルオロ基またはトリフルオロメチル基は、電子吸引性が高いため、有効である。

また、本発明者は、下記一般式（１２）で表される構造を有する有機金属錯体が、燐光発光できることを見出した。



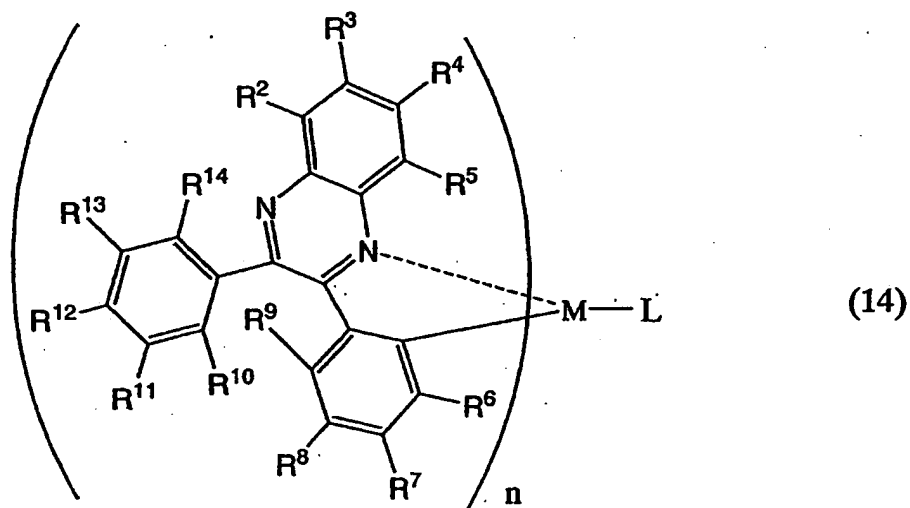
（式中、 $R^2 \sim R^{14}$ は水素、ハロゲン元素、アシル基、アルキル基、アルコキシ
5 ル基、アリール基、シアノ基、複素環残基のいずれかを表す。また、Mは第9
族元素または第10族元素を表す。）

したがって本発明の構成は、上記一般式（１２）で表される構造を有する有
機金属錯体を提供するものである。特に、下記一般式（１３）で表される構造
を有する有機金属錯体が、好ましい。



（式中、 R^{15} または R^{16} は水素、ハロゲン元素、ハロアルキル基のいずれかを
表す。また、Mは第9族元素または第10族元素を表す。）

また特に、本発明者は、下記一般式(14)で表される有機金属錯体が、
光発光できることを見出した。

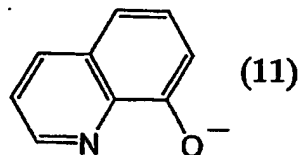
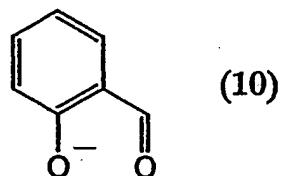
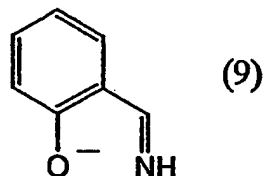
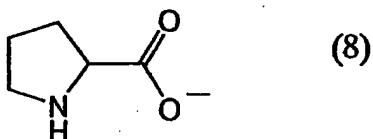
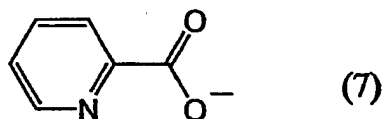
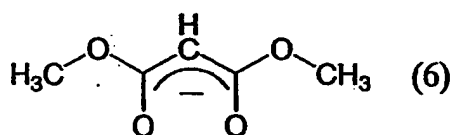
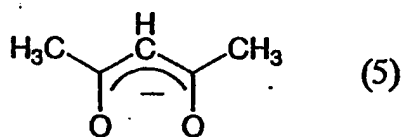


(式中、 $R^2 \sim R^{14}$ は水素、ハロゲン元素、アシル基、アルキル基、アルコキシ
5 ル基、アリール基、シアノ基、複素環残基のいずれかを表す。また、Mは第9
族元素または第10族元素を表し、前記Mが第9族元素の場合は $n=2$ 、第1
0族元素の場合は $n=1$ となる。またLは、ベータジケトン構造を有するモノ
アニオン性の配位子、またはカルボキシル基を有するモノアニオン性の二座キ
レート配位子、またはフェノール性水酸基を有するモノアニオン性の二座キレ
10 ート配位子、のいずれかを表す。)

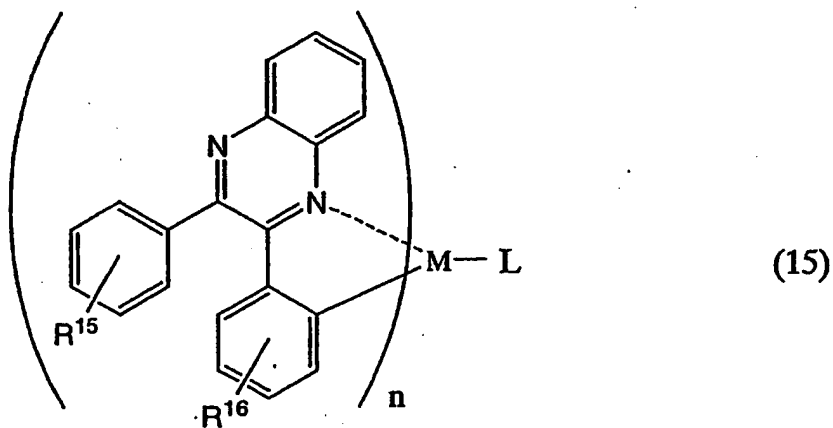
したがって本発明の構成は、上記一般式(14)で表される有機金属錯体を
提供するものである。

なお、上記一般式(14)において、配位子Lは、ベータジケトン構造を有
するモノアニオン性の配位子、またはカルボキシル基を有するモノアニオン性
15 の二座キレート配位子、またはフェノール性水酸基を有するモノアニオン性の
二座キレート配位子であれば何れでもよいが、以下の構造式(5)～(11)

に示すモノアニオン性の配位子のいずれかが好ましい。これらのモノアニオン性のキレート配位子は、配位能力が高く、また、安価に入手することができるため、有効である。



5 また特に、下記一般式(15)で表される有機金属錯体が、燐光発光できることを見出した。



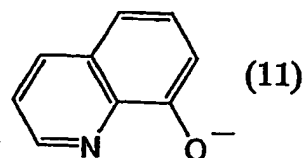
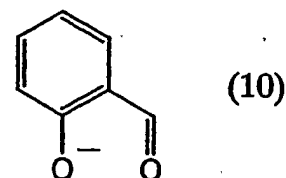
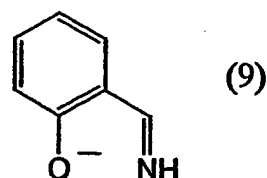
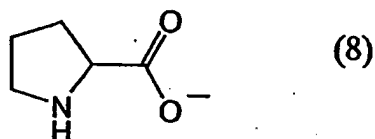
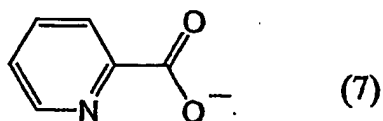
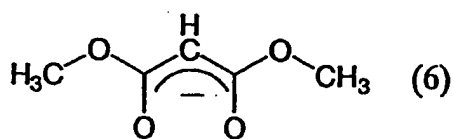
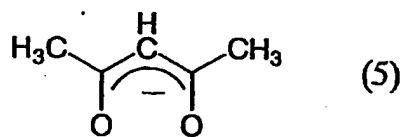
(式中、 R^{15} または R^{16} は水素、ハロゲン元素、ハロアルキル基のいずれかを表す。

また、Mは第9族元素または第10族元素を表し、前記Mが第9族元素の場合は $n=2$ 、第10族元素の場合は $n=1$ となる。またLは、ベータジケトン構造を有するモノアニオン性の配位子、またはカルボキシル基を有するモノアニオン性の二座キレート配位子、またはフェノール性水酸基を有するモノアニ

5 オン性の二座キレート配位子、のいずれかを表す。)

なお、上記一般式(15)において、配位子Lは、ベータジケトン構造を有するモノアニオン性の配位子、またはカルボキシル基を有するモノアニオン性の二座キレート配位子、またはフェノール性水酸基を有するモノアニオン性の二座キレート配位子であれば何れでもよいが、以下の構造式(5)～(11)

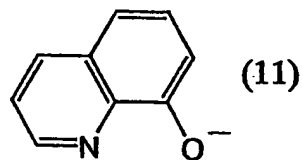
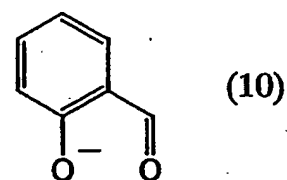
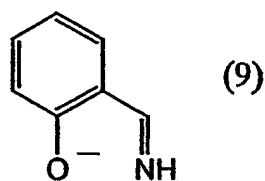
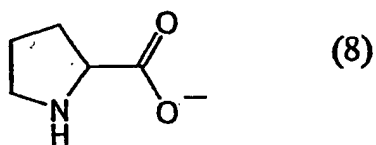
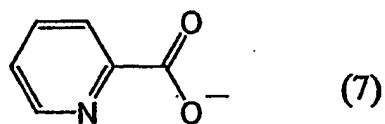
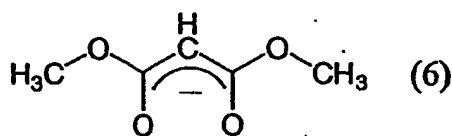
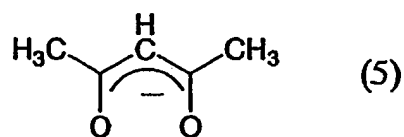
10 に示すモノアニオン性の配位子のいずれかが好ましい。これらのモノアニオン性のキレート配位子は、配位能力が高く、また、安価に入手することができるため、有効である。



なお、上記一般式(12)で表される構造を有する有機金属錯体、上記一般

式(14)で表される有機金属錯体、または上記一般式(14)で表される有機金属錯体における上記Lが下記構造(5)～(10)に示すモノアニオン性の二座キレート配位子のいずれかである有機金属錯体において、 $R^6 \sim R^9$ のいずれかが電子吸引性置換基であることが好ましい。これらの電子吸引性の置換

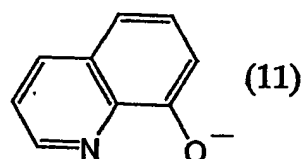
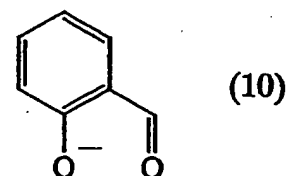
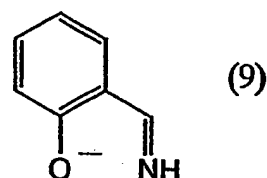
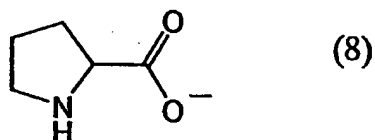
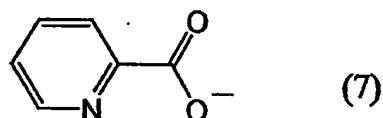
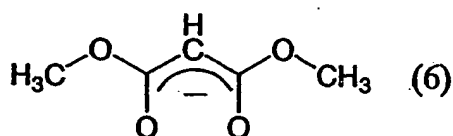
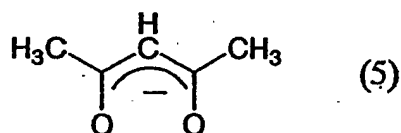
- 5 基により、上記一般式(12)で表される構造を有する有機金属錯体、上記一般式(14)で表される有機金属錯体、または上記一般式(14)で表される有機金属錯体における上記Lが下記構造(5)～(10)に示すモノアニオン性の二座キレート配位子のいずれかである有機金属錯体をより強い蛍光発光を発することができるため、有効である。



10

なお、上記一般式(13)で表される構造を有する有機金属錯体、上記一般式(15)で表される有機金属錯体または上記一般式(15)で表される有機金属錯体における上記Lが下記構造(5)～(10)に示すモノアニオン性の二座キレート配位子のいずれかである有機金属錯体において、 R^{15} または R^{16}

のいずれかが電子吸引性置換基であることが好ましい。これらの電子吸引性の置換基により、上記一般式(13)で表される構造を有する有機金属錯体、上記一般式(15)で表される有機金属錯体、または上記一般式(15)で表される有機金属錯体における上記Lが下記構造(5)～(10)に示すモノアニオン性の二座キレート配位子のいずれかである有機金属錯体をより強い燐光発光を発することができるため、有効である。



なお、上記一般式(12)～(15)において、電子吸引性置換基は、ハロゲノ基またはハロアルキル基のいずれかが好ましい。これらの電子吸引性置換基により、上記一般式(12)～(15)で表される有機金属錯体の色度調整および量子効率を向上させることができるため、有効である。

さらに、上記一般式(12)～(15)において、電子吸引性置換基は、フルオロ基またはトリフルオロメチル基のいずれかが好ましい。これらの電子吸引性置換基により、上記一般式(12)～(15)で表される有機金属錯体の

色度調整および量子効率を向上させることができるため、有効である。

なお、より効率よく蛍光発光させるためには、重原子効果の観点から、中心金属としては重い金属の方が好ましい。したがって本発明では、上記一般式（1）～（4）および（12）～（15）において、中心金属Mがイリジウムまたは白金であることを特徴とする。

ところで、本発明の有機金属錯体は、三重項励起エネルギーを発光に変換することが可能であるため、発光素子に適用することにより高効率化が可能となり、非常に有効である。したがって本発明では、本発明の有機金属錯体を用いた発光素子も含むものとする。

10 この時、本発明の有機金属錯体は、非特許文献6で述べられたような増感剤としてもちいてもよいが、非特許文献5で述べられたような発光体としての利用の方が、発光効率の面で効果的である。したがって本発明では、本発明の有機金属錯体を発光体として用いた発光素子の特徴とする。

特に、本発明の有機金属錯体をゲスト材料として用い、かつ、キノキサリン誘導体をホスト材料として用いた発光層を適用した発光素子が好ましい。

15 なお、このようにして得られた本発明の発光素子は高い発光効率を実現できるため、これを発光素子として用いた発光装置（画像表示デバイスや発光デバイス）は、低消費電力を実現できる。したがって本発明では、本発明の発光素子を用いた発光装置も含むものとする。

20 なお、本明細書中における発光装置とは、発光素子として一对の電極間に発光物質を含む層を有する発光素子を用いた画像表示デバイスもしくは発光デバイスを指す。また、発光装置にコネクタ、例えば異方導電性フィルムもしくはTAB（Tape Automated Bonding）テープもしくは

TCP (Tape Carrier Package) が取り付けられたモジュール、TABテープやTCPの先にプリント配線板が設けられたモジュール、または発光装置にCOG (Chip On Glass) 方式によりIC (集積回路) が直接実装されたモジュールも全て発光装置に含むものとする。

5 (発明の効果)

本発明を実施することで、三重項励起状態への項間交差が起こりやすい新規な有機金属錯体を提供することができる。また、本発明の有機金属錯体を用いて発光素子を作製することにより、耐熱性に優れた発光素子を提供することができる。さらには前記発光素子を用いて発光装置を作製することにより、消費

10 電力の低い発光装置を提供することができる。

図面の簡単な説明

第1図は、本発明の有機金属錯体を用いた発光素子の素子構造を説明する図。

第2図は、本発明の有機金属錯体を用いた発光素子の素子構造を説明する図。

15 第3図は、本発明の有機金属錯体を用いた発光素子の素子構造を説明する図。

第4図は、発光装置について説明する図。

第5図は、本発明の発光素子の素子構造を説明する図。

第6図は、本発明の有機金属錯体の紫外・可視領域吸収および蛍光スペクトルを示す図。

20 第7図は、本発明の有機金属錯体の紫外・可視領域吸収および蛍光スペクトルを示す図。

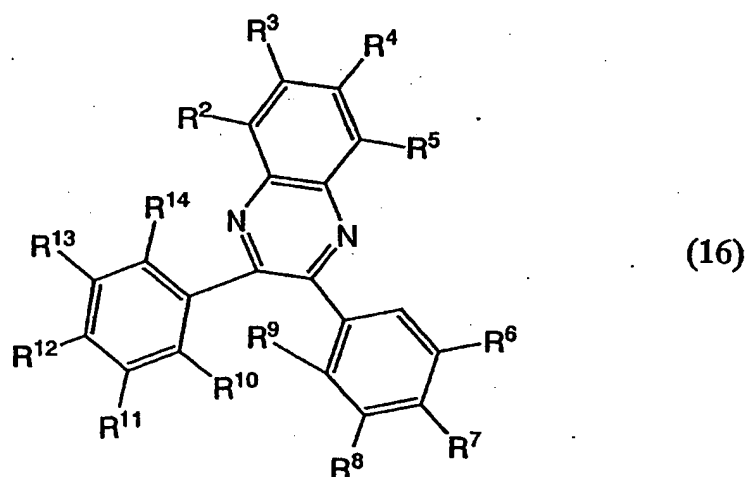
第8図は、本発明の有機金属錯体を用いた発光素子の素子構造を説明する図。

第9図は、発光装置について説明する図。

第10図は、本発明を適用した電子機器について説明する図。

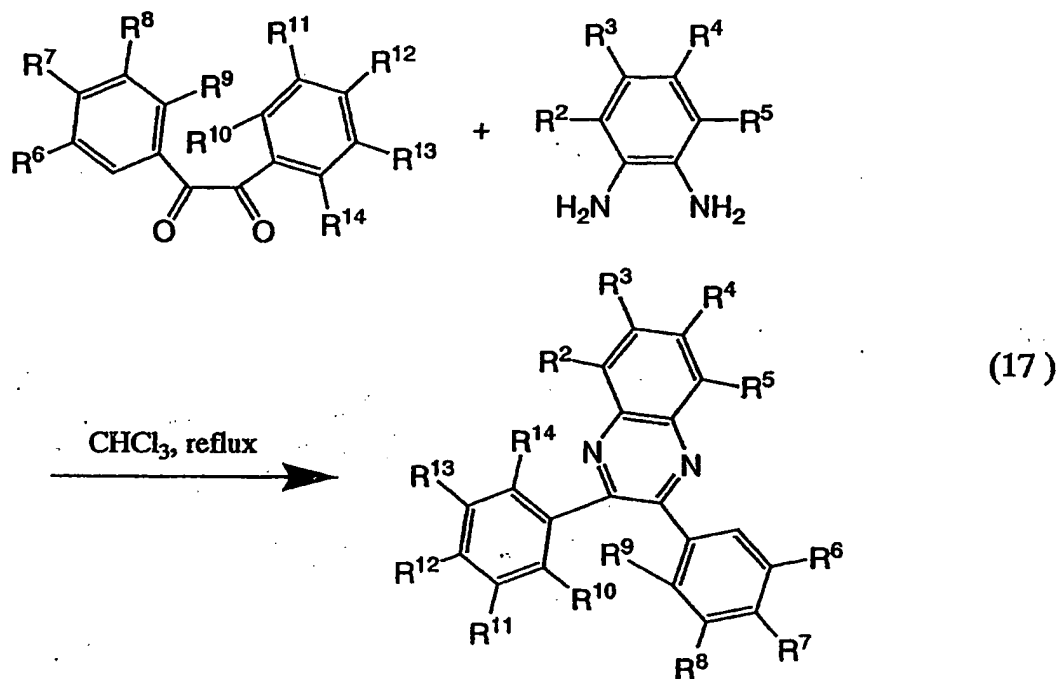
発明を実施するための最良の形態

本発明の有機金属錯体は、下記一般式(16)に示す配位子をオルトメタル
5 化反応させることにより得られる。



(式中、 $R^2 \sim R^{14}$ は水素、ハロゲン元素、アシル基、アルキル基、アルコキシル基、アリール基、シアノ基、複素環残基のいずれかを表す。)

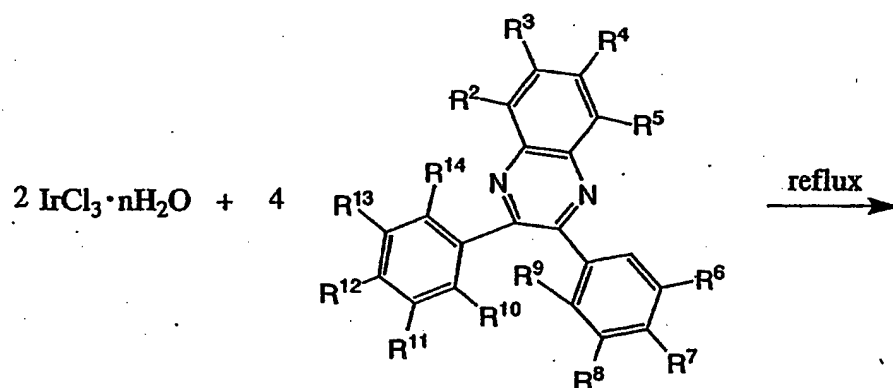
なお、上記一般式(16)で表される配位子は、下記合成スキーム(17)
10 にて合成することができる。



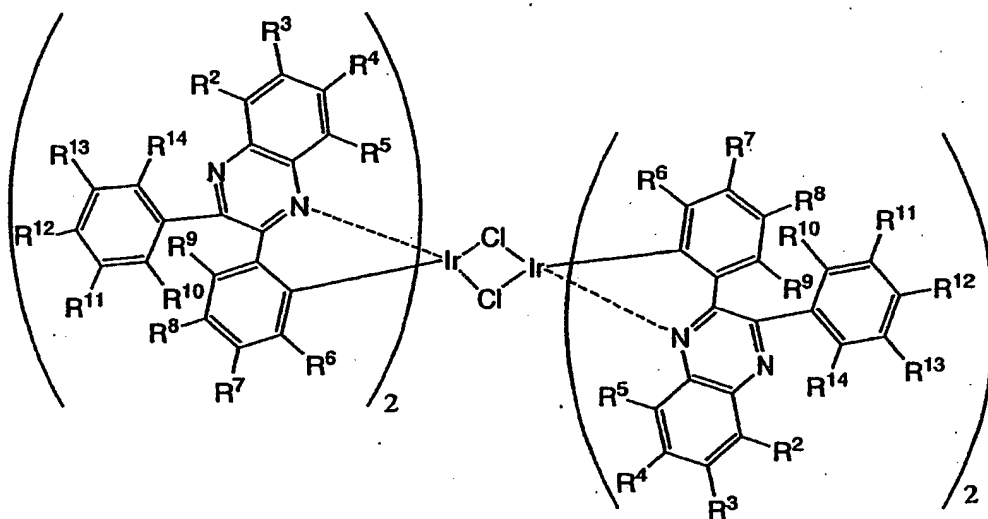
このようにして得られた一般式(16)の配位子を用いて、本発明の有機金属錯体であるオルトメタル錯体を形成する。この時のオルトメタル化反応としては、公知の合成法を用いればよい。

- 5 例えば、イリジウムを中心金属とする本発明の有機金属錯体を合成する際は、中心金属原料として塩化イリジウムの水和物を用い、一般式(16)の配位子と混合して窒素雰囲気下にて還流することにより、まず塩素架橋の複核錯体を合成する(下記合成スキーム(18))。

21

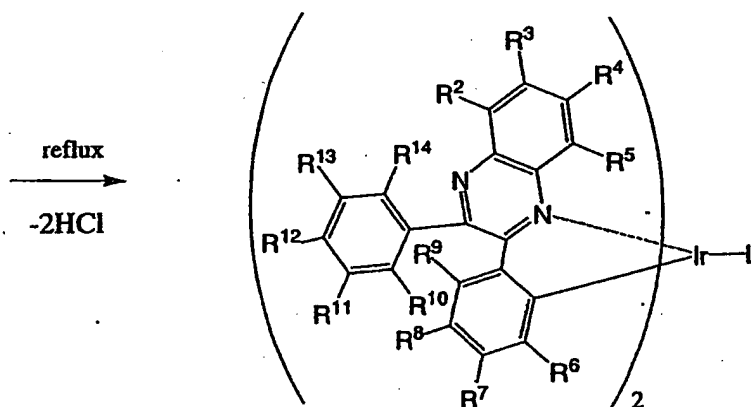
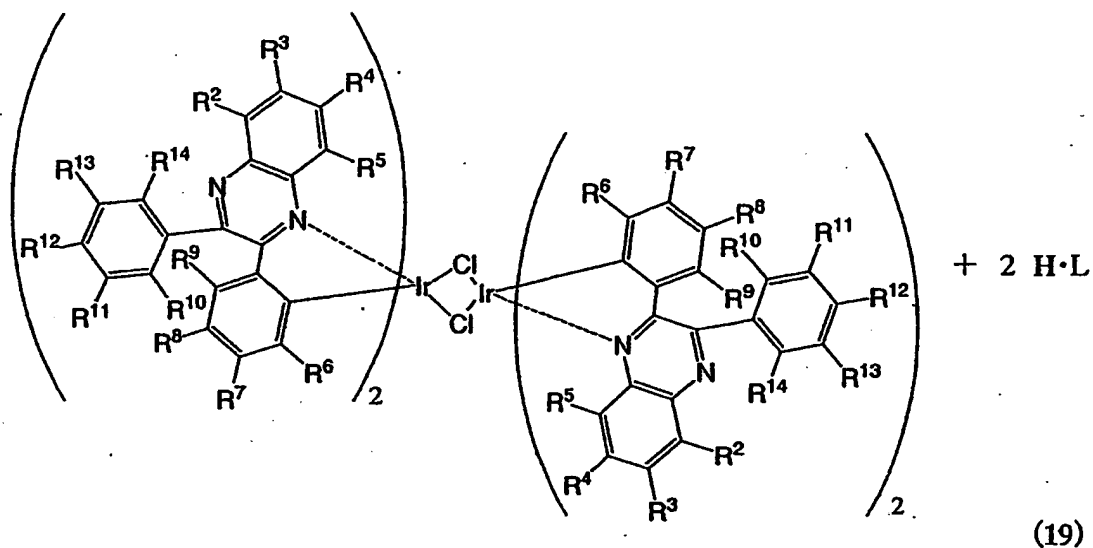


(18)



次に、得られた前記複核錯体と配位子Lとを混合して窒素雰囲気下にて還流することにより、塩素架橋を配位子Lで切断し、本発明の有機金属錯体を得る

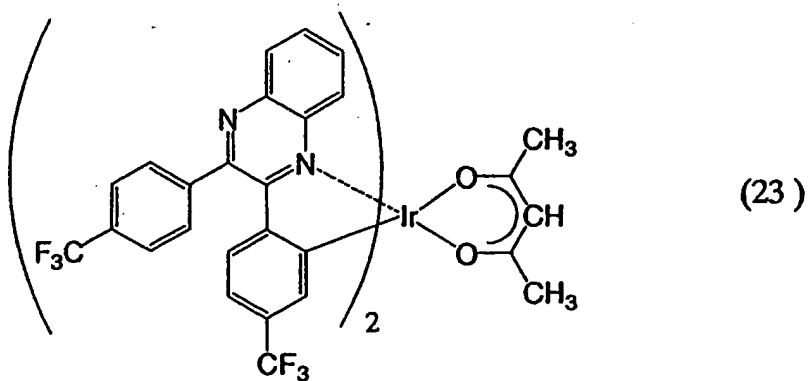
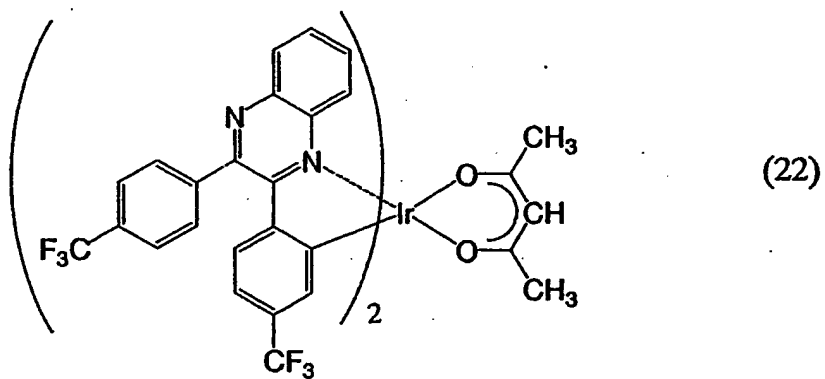
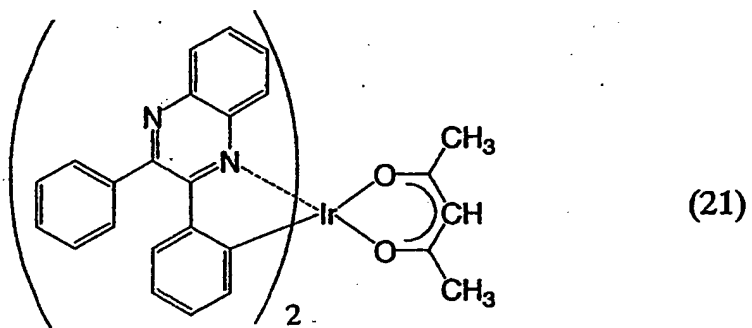
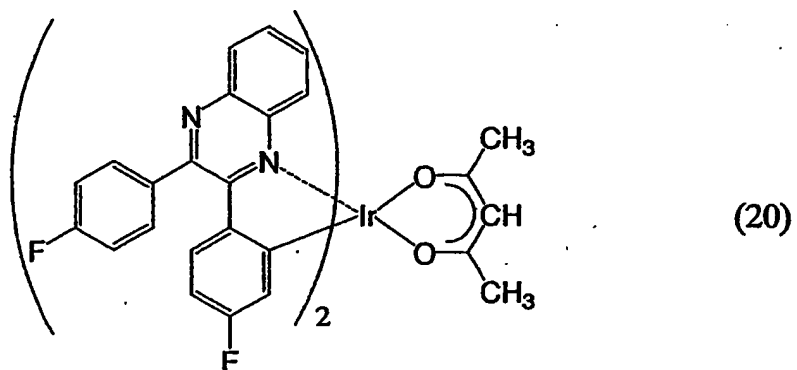
5 (下記合成スキーム(19))。



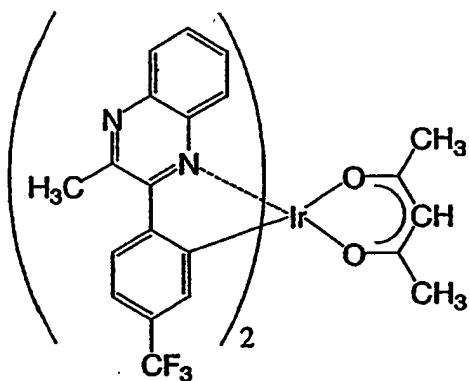
なお、本発明で用いる有機金属錯体の合成法は、上記に示す合成方法に限定されるものではない。

- 5 このようにして得られる本発明の有機金属錯体は、電子輸送性を有するキノキサリン誘導体を配位子として用いているため、キャリア輸送性を有しており、電子デバイスの利用がかるのである。また、上記一般式(16)で表される配位子の構造を変化させることにより、様々な発光色等の特性を得ることができる。その具体例としては、例えば下記構造式(20)～(59)などがある。
- 10 ただし、本発明で用いる有機金属錯体は、これらに限定されるものではない。

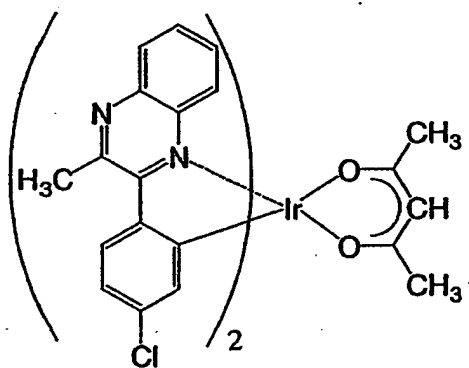
23



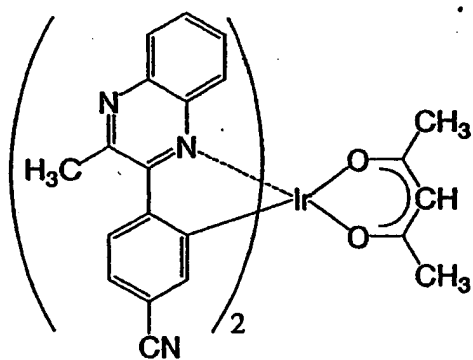
24



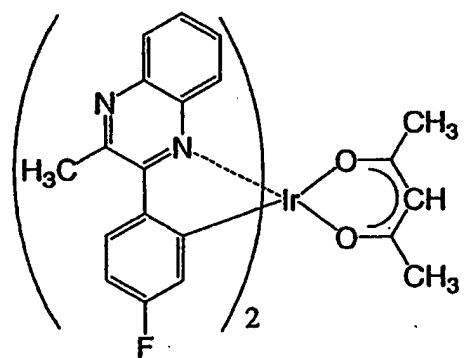
(24)



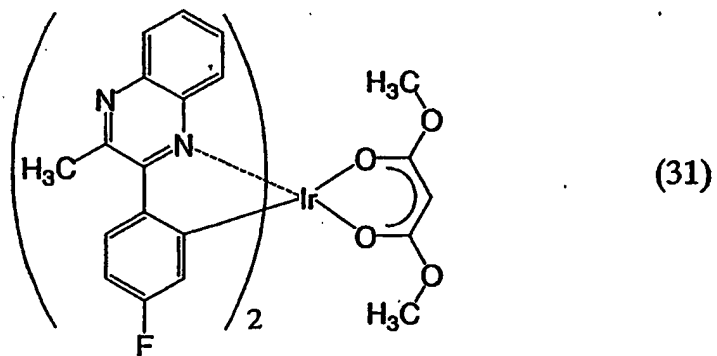
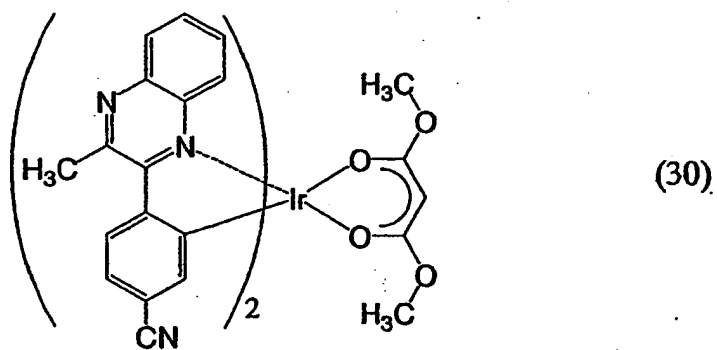
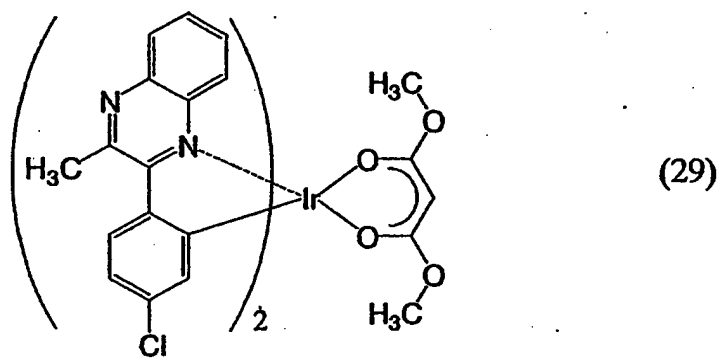
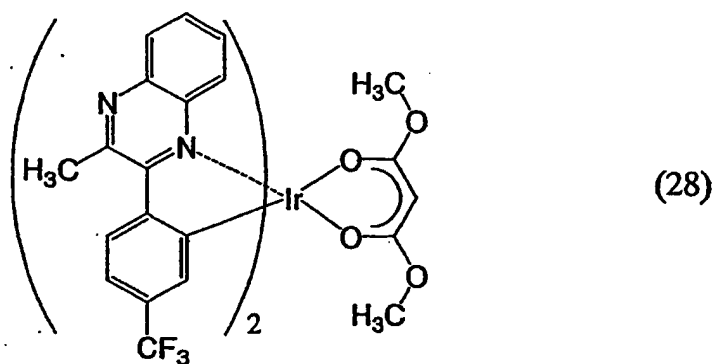
(25)

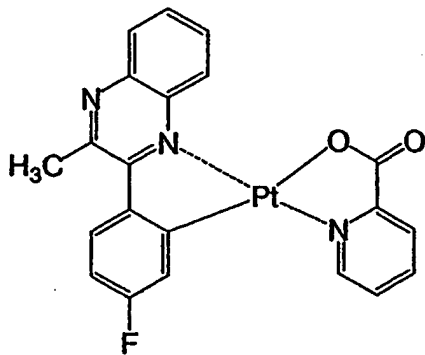
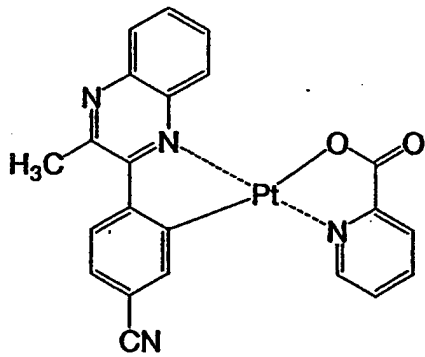
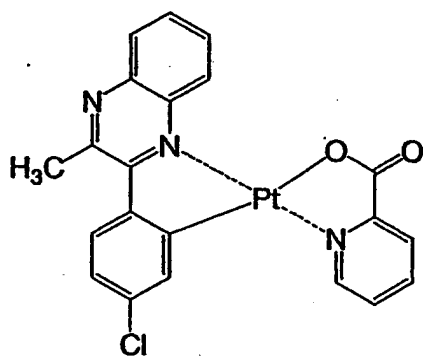
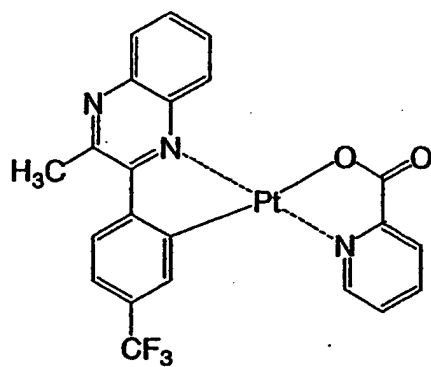


(26)

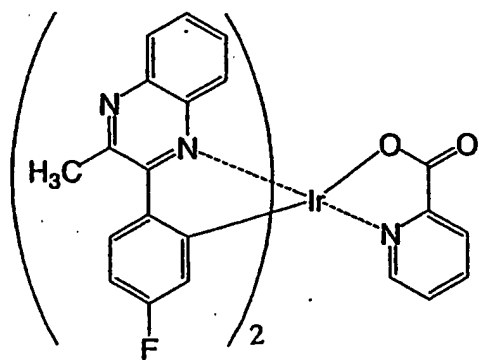
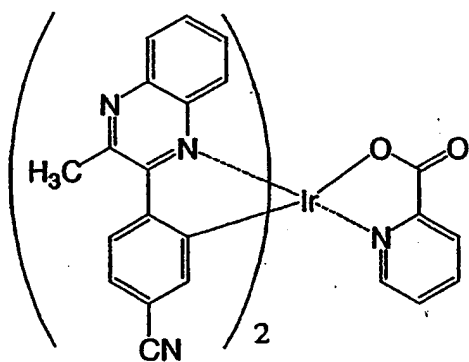
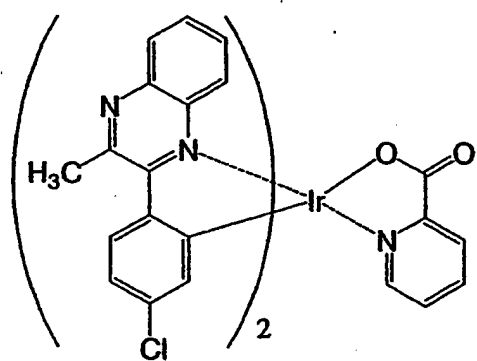
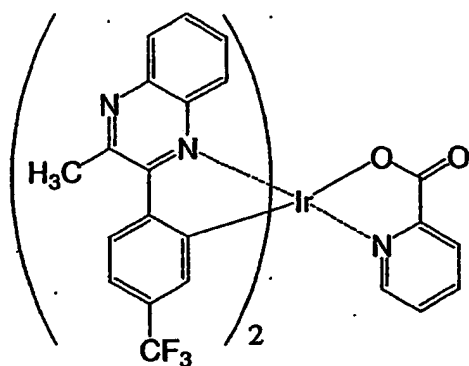


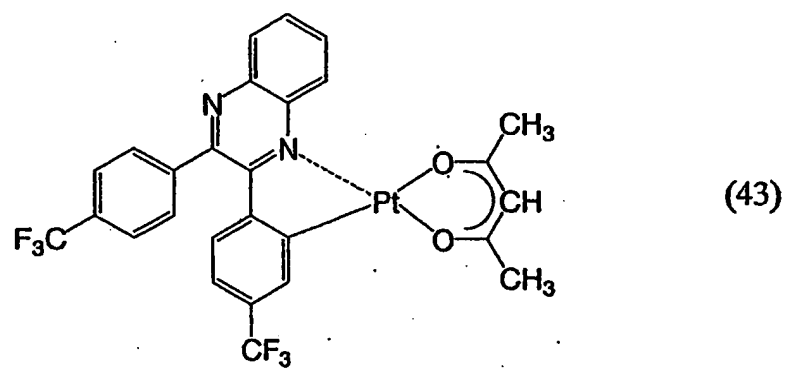
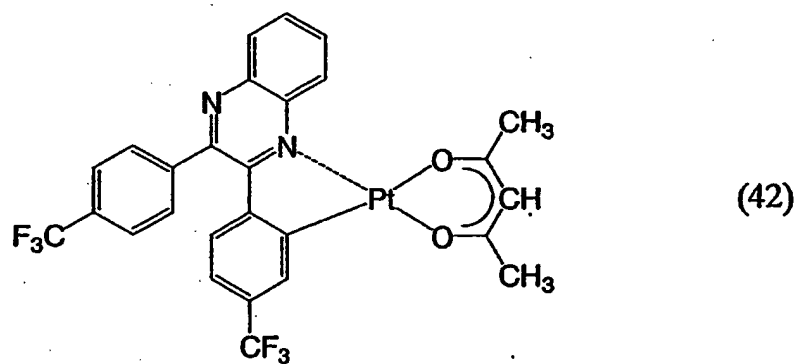
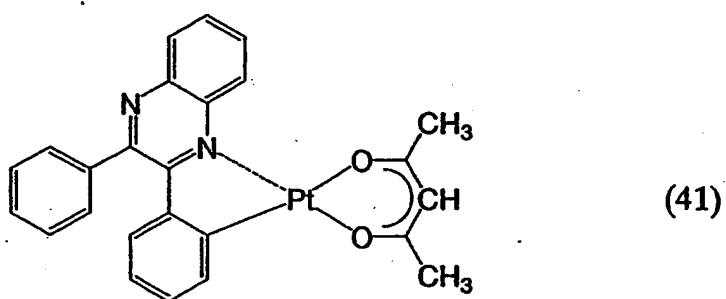
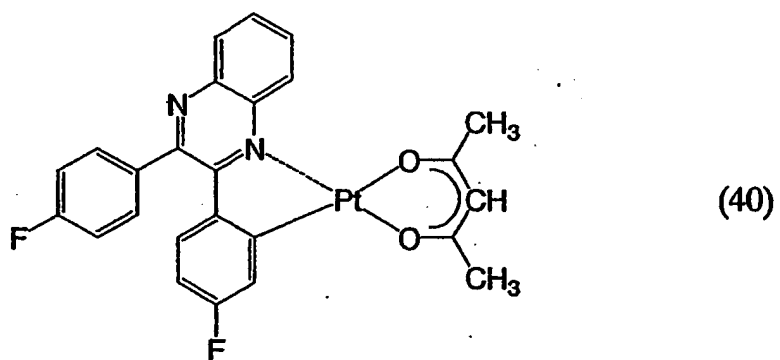
(27)

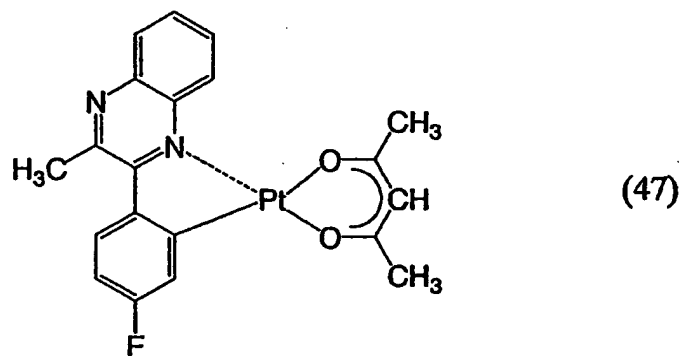
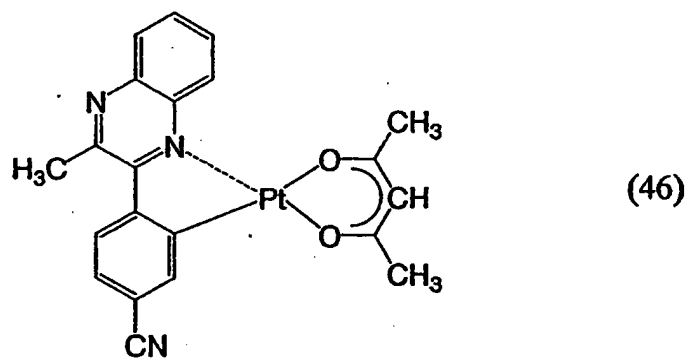
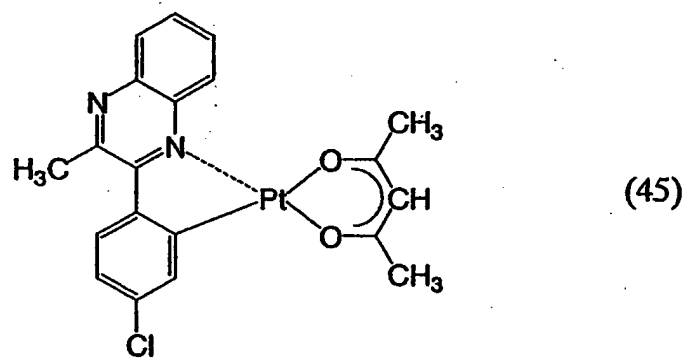
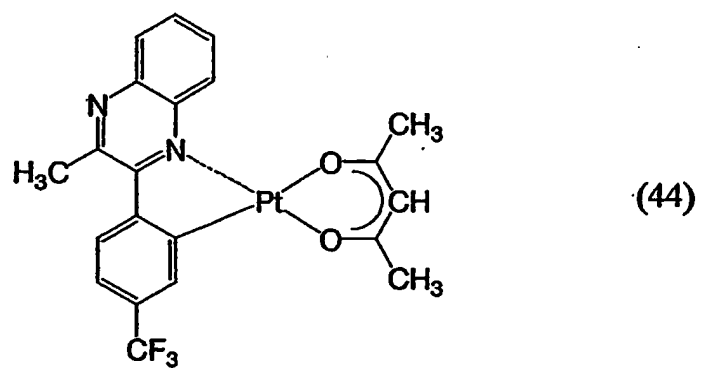


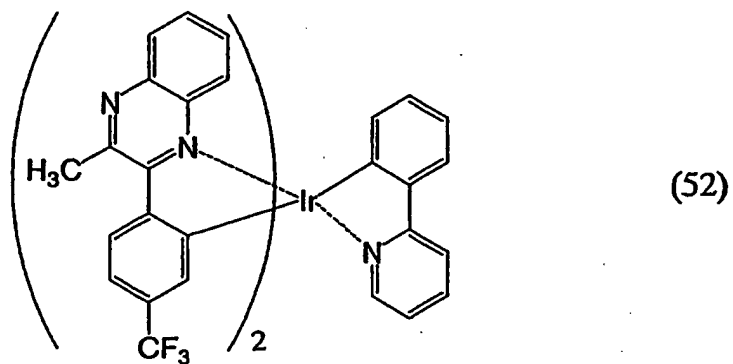
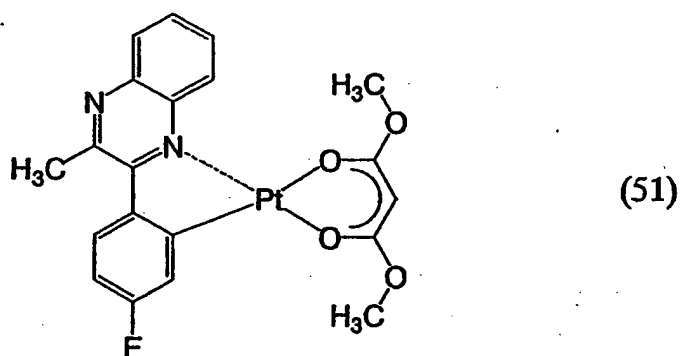
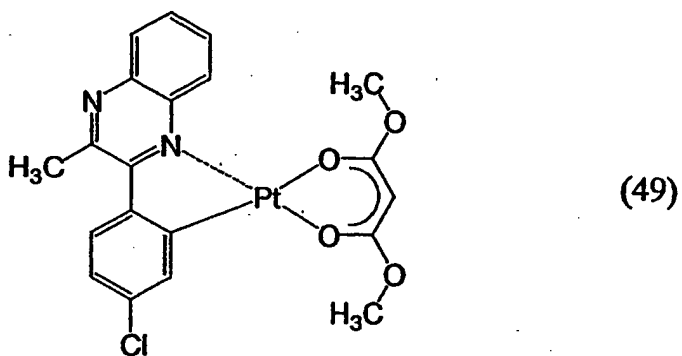
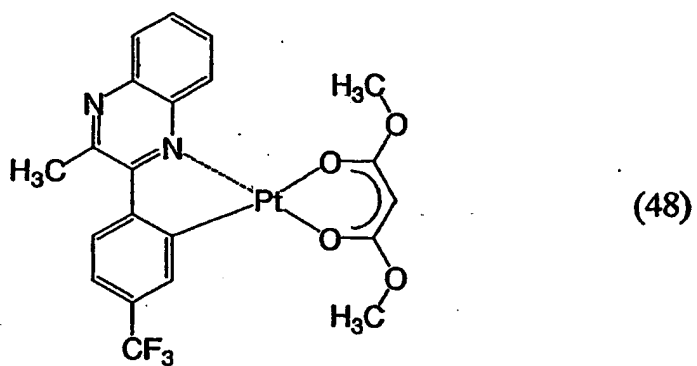


27

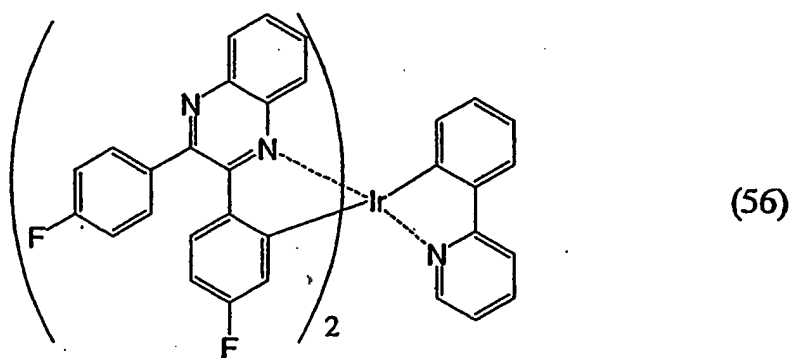
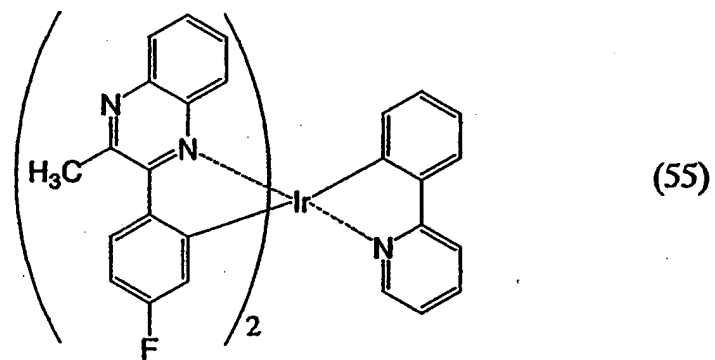
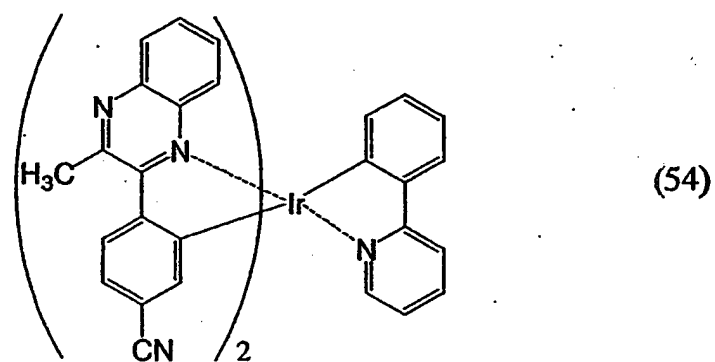
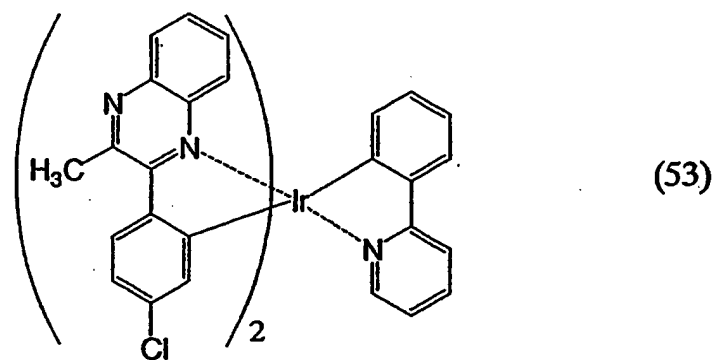


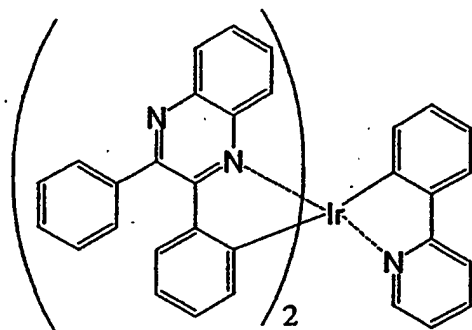




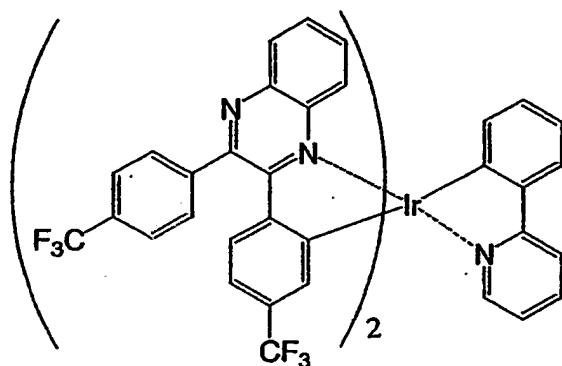


31

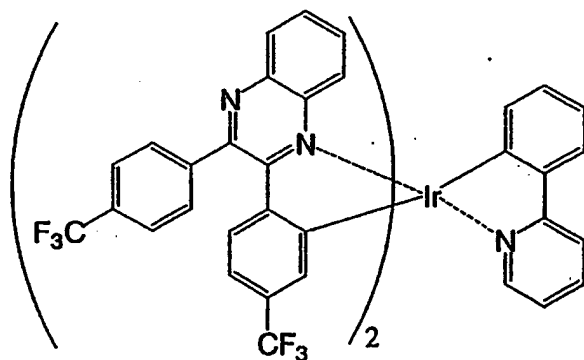




(57)



(58)



(59)

- 5 本発明の有機金属錯体は、光増感剤や燐光材料として用いることができるが、以下では、本発明の有機金属錯体を発光素子に適用する形態について述べる。

本発明における発光素子は、基本的には、一対の電極（陽極及び陰極）間に上述した本発明の有機金属錯体（上記一般式（１）、（２）、（１２）、および（１３））からなる構造を有する有機金属錯体、または上記一般式（３）、（

4)、(14)および(15))を含む発光層(正孔注入層、正孔輸送層、発光層、ホールプロッキング層、電子輸送層、電子注入層など)を挟持した素子構成である。

また、発光層に用いる本発明の有機金属錯体以外の材料としては、公知の材料を用いることができ、低分子系材料および高分子系材料のいずれを用いることもできる。なお、発光層を形成する材料には、有機化合物材料のみから成るものだけでなく、無機化合物を一部に含む構成も含めるものとする。

以下では、本発明の発光素子の実施形態について、詳細に説明する。

(実施の形態1)

10 本実施の形態1では、本発明の有機金属錯体を含む発光層と、低分子系材料からなる正孔注入層、正孔輸送層、正孔阻止層(ホールプロッキング層)および電子輸送層を有する発光素子の素子構成について図1を用いて説明する。

図1では、基板100上に第1の電極101が形成され、第1の電極101上に発光物質を含む層102が形成され、その上に第2の電極103が形成された構造を有する。

なお、ここで基板100に用いる材料としては、従来の発光素子に用いられているものであれば良く、例えば、ガラス、石英、透明プラスチック、可撓性基板などからなるものを用いることができる。

また、本実施の形態1における第1の電極101は陽極として機能し、第2の電極103は陰極として機能する。

すなわち第1の電極101は陽極材料で形成され、ここで用いることのできる陽極材料としては、仕事関数の大きい(仕事関数4.0eV以上)金属、合金、電気伝導性化合物、およびこれらの混合物などを用いることが好ましい。

なお、陽極材料の具体例としては、ITO (indium tin oxide)、ITSO (indium tin silicon oxide)、酸化インジウムに2~20 [%]の酸化亜鉛 (ZnO) を混合したIZO (indium zinc oxide) の他、金 (Au)、白金 (Pt)、ニッケル (Ni)、タングステン (W)、クロム (Cr)、モリブデン (Mo)、鉄 (Fe)、コバルト (Co)、銅 (Cu)、パラジウム (Pd)、または金属材料の窒化物 (TiN) 等を用いることができる。

一方、第2の電極103の形成に用いられる陰極材料としては、仕事関数の小さい (仕事関数3.8 eV以下) 金属、合金、電気伝導性化合物、およびこれらの混合物などを用いることが好ましい。なお、陰極材料の具体例としては、元素周期律の1族または2族に属する元素、すなわちLiやCs等のアルカリ金属、およびMg、Ca、Sr等のアルカリ土類金属、およびこれらを含む合金 (Mg:Ag、Al:Li) や化合物 (LiF、CsF、CaF₂) の他、希土類金属を含む遷移金属を用いて形成することができるが、Al、Ag、ITO等の金属 (合金を含む) との積層により形成することもできる。

なお、上述した陽極材料及び陰極材料は、蒸着法、スパッタリング法等により薄膜を形成することにより、それぞれ第1の電極101及び第2の電極103を形成する。膜厚は、10~500 nmとするのが好ましい。最後にSiN等の無機材料やテフロン (登録商標)、スチレンポリマー等の有機材料からなる保護層 (バリア層) を形成する。バリア層は、透明であっても不透明であってもよく、上記無機材料または有機材料は、蒸着法、スパッタリング法等により形成する。

さらに、発光素子の有機層や電極の酸化や湿気から防ぐためにSrOxやS

i O_x等の乾燥剤を電子ビーム照射法、蒸着法、スパッタリング法、ゾル・ゲル法等により形成する。

また、本発明の発光素子において、発光層におけるキャリアの再結合により生じる光は、第1の電極101または第2の電極103の一方、または両方から外部に出射される構成となる。すなわち、第1の電極101から光を出射させる場合には、第1の電極101を透光性の材料で形成することとし、第2の電極103側から光を出射させる場合には、第2の電極103を透光性の材料で形成することとする。

また、発光物質を含む層102は複数の層を積層することにより形成されるが、本実施の形態1では、正孔注入層111、正孔輸送層112、発光層113、ホールブロッキング層114、および電子輸送層115を積層することにより形成される。

正孔注入層111を形成する正孔注入性材料としては、フタロシアニン系の化合物が有効である。例えば、フタロシアニン（略称：H₂-Pcと示す）、銅フタロシアニン（略称：Cu-Pcと示す）等を用いることができる。

正孔輸送層112を形成する正孔輸送性材料としては、芳香族アミン系（すなわち、ベンゼン環-窒素の結合を有するもの）の化合物が好適である。広く用いられている材料として、例えば、4,4'-ビス[N-(3-メチルフェニル)-N-フェニル-アミノ]-ビフェニル（略称：TPD）の他、その誘導体である4,4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニル-アミノ]-ビフェニル（略称：α-NPD）、あるいは4,4',4''-トリス(N,N-ジフェニル-アミノ)-トリフェニルアミン（略称：TDATA）、4,4',4''-トリス[N-(3-メチルフェニル)-N-フェニル-アミノ]

〕トリフェニルアミン（略称：MTDATA）などのスターバースト型芳香族アミン化合物が挙げられる。また、 MoO_x 等の導電性無機化合物と上記有機化合物との複合材料を用いることもできる。

発光層113は、先に上記一般式（1）、（2）、（12）、および（13）からなる構造を有する有機金属錯体、または上記一般式（3）、（4）、（14）および（15）示した有機金属錯体を含み、この有機金属錯体とホスト材料とを共蒸着することにより形成される。ホスト材料としては公知の材料を用いることができ、トリフェニルアミノキノキサリン（略称：TPAQn）、4, 4'-ビス（N-カルバゾリル）-ビフェニル（略称：CBP）や、2, 2', 2''-(1, 3, 5-ベンゼントリール)-トリス[1-フェニル-1H-ベンズイミダゾール]（略称：TPBI）などが挙げられる。

ホールブロッキング層114を形成するホールブロッキング性の材料としては、ビス（2-メチル-8-キノリノラト）-4-フェニルフェノラト-アルミニウム（略称：BALq）、1, 3-ビス[5-(p-tert-ブチルフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール-2-イル]ベンゼン（略称：OXD-7）、3-(4-tert-ブチルフェニル)-4-フェニル-5-(4-ビフェニリル)-1, 2, 4-トリアゾール（略称：TAZ）、3-(4-tert-ブチルフェニル)-4-(4-エチルフェニル)-5-(4-ビフェニリル)-1, 2, 4-トリアゾール（略称：p-EtTAZ）、バソフェナントロリン（略称：BPhen）、バソキュプロイン（略称：BCP）等を用いることができる。

電子輸送層115を形成する場合の電子輸送性材料としては、トリス（8-キノリノラト）アルミニウム（略称：Alq₃）、トリス（5-メチル-8-キ

- ノリノラト) アルミニウム (略称: $Almq_3$)、ビス (10-ヒドロキシベン
ゾ [h] -キノリナト) ベリリウム (略称: $BeBq_2$) などのキノリン骨格また
はベンゾキノリン骨格を有する金属錯体や、先に述べた $BAlq$ などが好適で
ある。また、ビス [2- (2-ヒドロキシフェニル) -ベンゾオキサゾラト]
5 亜鉛 (略称: $Zn(BOX)_2$)、ビス [2- (2-ヒドロキシフェニル) -ベ
ンゾチアゾラト] 亜鉛 (略称: $Zn(BTZ)_2$) などのオキサゾール系、チア
ゾール系配位子を有する金属錯体もある。さらに、金属錯体以外にも、2- (4-
ビフェニル) -5- (4-tert-ブチルフェニル) -1, 3, 4-
オキサジアゾール (略称: PBD) や、先に述べた OXD-7、TAZ、p-
10 EtTAZ、BPhen、BCP なども電子輸送性材料として用いることができ
る。また、 TiO_x 等の無機材料も用いることができる。

以上により、本発明の有機金属錯体を含む発光層 113 と、低分子系材料か
らなる正孔注入層 111、正孔輸送層 112、ホールブロッキング層 (正孔阻
止層) 114 および電子輸送層 115 を有する発光素子を形成することができ
15 る。

なお、本実施の形態 1 においては、発光層 113 において、本発明の有機金
属錯体をゲスト材料として用いており、本発明の有機金属錯体から得られる発
光を発光色とする発光素子である。

20 (実施の形態 2)

本実施の形態 2 では、本発明の有機金属錯体を含む発光層と、高分子系材料
からなる正孔注入層を有し、これらを湿式プロセスにて形成する発光素子の素
子構成について図 2 を用いて説明する。

なお、基板 200、第 1 の電極 201、第 2 の電極 203 については、実施の形態 1 と同様の材料を用いて、同様にして形成することができるため説明を省略する。

また、発光物質を含む層 202 は複数の層を積層することにより形成されるが、本実施の形態 2 では、正孔注入層 211、発光層 212 を積層することにより形成される。

正孔注入層 211 を形成する正孔注入性の材料としては、ポリスチレンスルホン酸（略称：PSS）をドーブしたポリエチレンジオキシチオフェン（略称：PEDOT）や、ポリアニリン、ポリビニルカルバゾール（略称：PVK）などを用いることができる。

発光層 212 は、先に上記一般式（1）、（2）、（12）、および（13）からなる構造を有する有機金属錯体、または上記一般式（3）、（4）、（14）および（15）で示した本発明の有機金属錯体をゲスト材料として含む。ホスト材料はバイポーラ性の材料であれば良いが、ホール輸送材料と電子輸送材料とを混合してバイポーラ性としても良い。ここでは、まず、ホール輸送性の高分子化合物（例えば PVK）と上述した電子輸送性材料（例えば PBD）とを 7：3（モル比）で同一溶媒に溶かし、さらには本発明の有機金属錯体を適量（5 wt % 程度）添加した溶液を調製する。この溶液を湿式塗布することによって、発光層 212 を得ることができる。

以上により、本発明の有機金属錯体を含む発光層 212 と、高分子系材料からなる正孔注入層 211 を有し、これらを湿式プロセスにて形成する発光素子を得ることができる。

(実施の形態3)

本実施の形態3では、本発明の有機金属錯体と蛍光性化合物の二種類を含む発光層と、低分子系材料からなる正孔注入層、正孔輸送層、正孔阻止層（ホールブロッキング層）および電子輸送層を有する発光素子の素子構成について図3を用いて説明する。図3において、第1の電極301と第2の電極303との間には発光物質を含む層302を有する。発光物質を含む層302は、正孔注入層311、正孔輸送層312、発光層313、ホールブロッキング層314、電子輸送層315が積層して成る。

なお、基板300、第1の電極301、第2の電極303、正孔注入層311、正孔輸送層312、ホールブロッキング層314、電子輸送層315については、実施の形態1と同様の材料を用いて、同様にして形成することができるため説明を省略する。

本実施の形態の発光層313は、ホスト材料と、第一のゲスト材料である本発明の有機金属錯体と、第二のゲスト材料である蛍光性化合物と、からなる。ホスト材料としては、実施の形態1で述べた材料を用いればよい。

また、第二のゲスト材料としては公知の蛍光性化合物を用いることができ、具体的には、DCM1、DCM2、DCJTb、キナクリドン、N,N-ジメチルキナクリドン、ルブレン、ペリレン、DPT、Co-6、PMDFB、BTX、ABTX等を用いることができる。

本実施の形態3においては、非特許文献6と同様、発光層313において第一のゲスト材料である本発明の有機金属錯体は増感剤として作用し、第二のゲスト材料である蛍光性化合物の一重項励起状態の数を増幅する。したがって、本実施の形態3の発光素子は、蛍光性化合物から得られる発光を発光色とする

発光素子であり、なおかつ、蛍光性化合物の発光効率を従来の状態に比べて向上させることができる。なお、本発明の有機金属錯体を用いた発光素子は、陽極、および陰極のどちらから積層してもよい。

例えば、図5（A）は、発光素子の陽極から積層した図であり、図5（B）は発光素子の陰極から積層した図である。図5（A）において、陽極501から正孔注入層511／正孔輸送層512／発光層513／電子輸送層514／電子注入層515／陰極502と積層する。ここでは、陽極501にpチャンネル型TFT521を取り付けるものとする。また図5（B）において、陰極551から電子注入層561／電子輸送層562／発光層563／正孔輸送層564／正孔注入層565／陽極552と積層する。ここでは、陰極551にnチャンネル型TFTを取り付けるものとする。また、本実施例では陽極と陰極とに挟持される発光物質を含む層に、正孔注入層、正孔輸送層、発光層、電子輸送層、電子注入層を示すが、必ずしもその必要はなく、正孔阻止層（ホールプロッキング層）や混合層等の補助層を形成することもできる。

15

（実施の形態4.）

本実施の形態においては、ガラス、石英、金属、バルク半導体、透明プラスチック、可撓性基板などからなる基板100上に発光素子を作製している。一基板上にこのような発光素子を複数作製することで、パッシブ型の発光装置を作製することができる。また、ガラス、石英、透明プラスチック、可撓性基板などからなる基板以外に、例えば図4に示すように、薄膜トランジスタ（TFT）アレイと接する発光素子を作製してもよい。なお、図4において、基板10上にはTFT11、TFT12が設けられている。そして、TFTと異なる

20

層に発光素子 13 が設けられている。発光素子 13 は、第 1 の電極 14 と第 2 の電極 16 と間に発光物質を含む層 15 を有し、第 1 の電極 14 と TFT 11 とは配線 17 によって電氣的に接続している。これにより、TFT によって発光素子の駆動を制御するアクティブマトリクス型の発光装置を作製できる。なお、TFT の構造は、特に限定されない。例えば、スタガ型でもよいし、逆スタガ型でもよい。また TFT を構成している半導体層の結晶性についても特に限定されず、結晶質のものでもよいし非晶質のものでもよい。

実施例

10 (実施例 1)

本実施例 1 では、上記構造式 (20) で示した本発明の有機金属錯体 (略称： $\text{Ir}(\text{bfpq})_2(\text{acac})$) の合成例を具体的に例示する。

[ステップ 1：配位子 (bfpq) の合成]

まず、4, 4'-フルオロベンジル 3.71 g と o-フェニレンジアミン 1.71 g を溶媒クロロホルム 200 mL 中で 6 時間加熱攪拌をおこなった。反応溶液を室温に戻し、1 mol/L HCl と飽和食塩水で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を留去することにより、配位子 bf pq (2, 3-ビス(4-フルオロフェニル)キノキサリン) を得た (淡黄色粉末、収率 99%)。

[ステップ 2：複核錯体 ($[\text{Ir}(\text{bfpq})_2\text{Cl}]_2$) の合成]

20 まず、2-エトキシエタノール 30 mL と水 10 mL との混合液を溶媒として、配位子 Hf dp q (2, 3-ビス-(4-フルオロフェニル)キノキサリン) を 3.61 g、塩化イリジウム ($\text{IrCl}_3 \cdot \text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$) を 1.35 g 混合し、窒素雰囲気下 17 時間還流することにより、複核錯体 $[\text{Ir}(\text{bfpq})_2\text{Cl}]_2$ を得た。

$\text{pq})_2\text{Cl}]_2$ を得た (褐色粉末、収率99%)。

[ステップ3：本発明の有機金属化合物 ($[\text{Ir}(\text{bfpq})_2(\text{acac})]$) の合成]

さらに、2-エトキシエタノール30mlを溶媒として、上記で得られた
5 $[\text{Ir}(\text{bfpq})_2\text{Cl}]_2$ を2.00g、アセチルアセトン (Hacac) を0.44ml、炭酸ナトリウムを1.23g混合し、窒素雰囲気下にて20時間還流することにより、本発明の有機金属化合物 $[\text{Ir}(\text{bfpq})_2(\text{acac})]$ を得た (赤色粉末、収率44%)。

また、得られた本発明の有機金属化合物 $[\text{Ir}(\text{bfpq})_2(\text{acac})]$ の分
10 解温度 T_d をTG-DTAにより測定したところ、 $T_d = 365^\circ\text{C}$ であり、良好な耐熱性を示すことがわかった。

次に、 $[\text{Ir}(\text{bfpq})_2(\text{acac})]$ のジクロロメタン中における吸収スペクトルおよび発光スペクトル (PL) を図6に示す。本発明の有機金属化合物 $[\text{Ir}(\text{bfpq})_2(\text{acac})]$ は232nm、284nm、371nmおよび
15 472nmに吸収ピークを有している。また、発光スペクトルは644nmに発光ピークを有する深い赤色発光であった。

このように、本発明の有機金属錯体 $[\text{Ir}(\text{bfpq})_2(\text{acac})]$ は、長波長側にいくつもの吸収ピークが観測される。これは、オルトメタル錯体等によく見られる有機金属錯体特有の吸収であり、一重項MLCT遷移、三重項 $\pi-\pi^*$ 遷移、三重項MLCT遷移などに対応すると類推される。特に、最も長波長側の吸収ピークが可視領域においてブロードな裾を引いており、三重項MLCT遷移特有の吸収スペクトルであると考えられる。すなわち、 $[\text{Ir}(\text{bfpq})_2(\text{acac})]$ は三重項励起状態への直接光励起や項間交差が可能な化合物で

あることがわかった。

また、本発明の有機金属錯体 $\text{Ir}(\text{bfpq})_2(\text{acac})$ のジクロロメタン溶液に光照射した際に、酸素置換すると化合物由来の発光がほとんど見られないのに対し、アルゴン置換すると発光が見られることから、燐光であること

5 を示唆される。

(実施例 2)

本実施例 2 では、上記構造式 (21) で示した本発明の有機金属錯体 (略称 : $\text{Ir}(\text{dpq})_2(\text{acac})$) の合成例を具体的に例示する。

10 [ステップ 1 : 複核錯体 ($[\text{Ir}(\text{dpq})_2\text{Cl}]_2$) の合成]

まず、2-エトキシエタノール 30ml と水 10ml との混合液を溶媒として、配位子 Hdpq (2, 3-ジフェニルキノキサリン) を 2.36g、塩化イリジウム ($\text{IrCl}_3 \cdot \text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$) を 1.00g 混合し、窒素雰囲気下 15 時間還流することにより、複核錯体 $[\text{Ir}(\text{dpq})_2\text{Cl}]_2$ を得た (

15 暗い褐色粉末、収率 91%)。

[ステップ 2 : 本発明の有機金属化合物 ($[\text{Ir}(\text{dpq})_2(\text{acac})]$) の合成]

さらに、2-エトキシエタノール 30ml を溶媒として、上記で得られた $[\text{Ir}(\text{pdq})_2\text{Cl}]_2$ を 1.00g、アセチルアセトン (Hacac) を 20 0.20ml、炭酸ナトリウムを 0.67g 混合し、窒素雰囲気下にて 15 時間還流した。これを濾過して得られた溶液を、ジクロロメタン溶媒にてカラム精製した。ジクロロメタン/メタノール溶媒より再結晶を行い、本発明の有機金属化合物 $\text{Ir}(\text{dpq})_2(\text{acac})$ を得た (赤褐色粉末、収率 40%)。

また、得られた本発明の有機金属化合物 $\text{Ir}(\text{dpq})_2(\text{acac})$ の分解温度 T_d をTG-DTAにより測定したところ、 $T_d = 340^\circ\text{C}$ であり、良好な耐熱性を示すことがわかった。

次に、 $\text{Ir}(\text{dpq})_2(\text{acac})$ のジクロロメタン中における吸収スペクトルおよび発光スペクトル(PL)を図7に示す。本発明の有機金属化合物 $\text{Ir}(\text{dpq})_2(\text{acac})$ は248nm、283nm、378nmおよび479nmに吸収ピークを有している。また、発光スペクトルは687nmに発光ピークを有する深い赤色発光であった。

このように、本発明の有機金属錯体 $\text{Ir}(\text{dpq})_2(\text{acac})$ は、長波長側にいくつもの吸収ピークが観測される。これは、オルトメタル錯体等によく見られる有機金属錯体特有の吸収であり、一重項MLCT遷移、三重項 $\pi-\pi^*$ 遷移、三重項MLCT遷移などに対応すると類推される。特に、最も長波長側の吸収ピークが可視領域においてブロードな裾を引いており、三重項MLCT遷移特有の吸収スペクトルであると考えられる。すなわち、 $\text{Ir}(\text{dpq})_2(\text{acac})$ は三重項励起状態への直接光励起や項間交差が可能な化合物であることがわかった。

また、本発明の有機金属錯体 $\text{Ir}(\text{dpq})_2(\text{acac})$ のジクロロメタン溶液に光照射した際に、酸素置換すると化合物由来の発光がほとんど見られないのに対し、アルゴン置換すると発光が見られることから、燐光であることを示唆される。

(実施例3)

本実施例では、本発明の有機金属錯体を、発光物質を含む層の一部に用いて

発光素子を作製する場合であって、具体的には、本発明の有機金属錯体を発光層のゲスト材料として用いる場合の素子構造について図8を用いて説明する。

まず、基板800上に発光素子の第1の電極801を形成した。なお、本実施例では、第1の電極801は陽極として機能する。材料として透明導電膜であるITOを用い、スパッタリング法により110nmの膜厚で形成した。

次に、第1の電極（陽極）801上に発光物質を含む層802を形成した。なお、本実施例における発光物質を含む層802は、正孔注入層811、正孔輸送層812、発光層813、電子輸送層814、電子注入層816からなる積層構造を有している。

10 第1の電極801が形成された基板を市販の真空蒸着装置の基板ホルダーに第1の電極801が形成された面を下方にして固定し、真空蒸着装置の内部に備えられた蒸発源に銅フタロシアニン（以下、Cu-Pcと示す）を入れ、抵抗加熱法を用いた蒸着法により20nmの膜厚で正孔注入層811を形成した。なお、正孔注入層811を形成する材料としては、公知の正孔注入性材料を用いることができる。

次に正孔輸送性に優れた材料により正孔輸送層812を形成する。正孔輸送層812を形成する材料としては、公知の正孔輸送性材料を用いることができるが、本実施例では、 α -NPDを同様の方法により、40nmの膜厚で形成した。

20 次に発光層813を形成した。なお、発光層813において正孔と電子が再結合し、発光を生じる。正孔輸送層812と接して形成される発光層813は、ホスト材料と本発明の有機金属錯体であるゲスト材料を用いることにより形成した。

具体的には、ホスト材料としてTPAQnをゲスト材料としてIr (b f p q) 2 (a c a c) を用い、30 nmの膜厚で共蒸着法により形成した。ゲスト材料の割合は8.7%とした。

次に、電子輸送層814を形成する。電子輸送層814を形成する材料としては、公知の電子輸送材料を用いることができるが、本実施例では、Alq₃を30 nmの膜厚で蒸着法により形成した。

次に、電子注入層815を形成した。電子注入層815を形成する材料としては、公知の電子注入性材料を用いることが出来るが、本実施例では、弗化カルシウム（以下、CaF₂と示す）を用い、2 nmの膜厚で蒸着法により形成した。

このようにして、正孔注入層811、正孔輸送層812、発光層813、電子輸送層814、および電子注入層815を積層して形成される発光物質を含む層802を形成した後、陰極として機能する第2の電極803をスパッタリング法または蒸着法により形成した。なお、本実施例では、発光物質を含む層802上にアルミニウム（150 nm）を蒸着法により形成することにより第2の電極803を得た。

以上により、本発明の有機金属錯体を用いた発光素子が形成された。

また、形成された発光素子に電圧を印加すると、該発光素子においては、電圧4.0 V以上で赤色発光が観測され、7.6 Vの時は発光輝度466 cd/m²が観測された。その時の発光効率は1.56 cd/Aであった。また、発光スペクトルのピーク波長は652 nmであり、良好な赤色発光を示した。

なお、この時のCIE色度座標は(X, Y) = (0.65, 0.33)であった。

(実施例 4)

本実施例では、画素部に本発明の発光素子を有する発光装置について図 9 を用いて説明する。なお、図 9 (A) は、発光装置を示す上面図、図 9 (B) は

5 図 9 (A) を A-A' で切断した断面図である。点線で示された 601 は駆動回路部 (ソース側駆動回路)、602 は画素部、603 は駆動回路部 (ゲート側駆動回路) である。また、604 は封止基板、605 はシール剤であり、シール剤 605 で囲まれた内側は、空間 607 になっている。

なお、608 はソース側駆動回路 601 及びゲート側駆動回路 603 に入力

10 される信号を伝送するための配線であり、外部入力端子となる FPC (フレキシブルプリントサーキット) 609 からビデオ信号、クロック信号、スタート信号、リセット信号等を受け取る。なお、ここでは FPC しか図示されていないが、この FPC にはプリント配線基盤 (PWB) が取り付けられていても良い。本明細書における発光装置には、発光装置本体だけでなく、それに FPC

15 もしくは PWB が取り付けられた状態をも含むものとする。

次に、断面構造について図 9 (B) を用いて説明する。素子基板 610 上には駆動回路部及び画素部が形成されているが、ここでは、駆動回路部であるソース側駆動回路 601 と、画素部 602 が示されている。

なお、ソース側駆動回路 601 は n チャネル型 TFT 623 と p チャネル型

20 TFT 624 とを組み合わせた CMOS 回路が形成される。また、駆動回路を形成する TFT は、公知の CMOS 回路、PMOS 回路もしくは NMOS 回路で形成しても良い。また、本実施例では、基板上に駆動回路を形成したドライバー一体型を示すが、必ずしもその必要はなく、基板上ではなく外部に形成す

ることができる。

また、画素部 6 0 2 はスイッチング用 T F T 6 1 1 と、電流制御用 T F T 6 1 2 とそのドレインに電氣的に接続された第 1 の電極 6 1 3 とを含む複数の画素により形成される。なお、第 1 の電極 6 1 3 の端部を覆って絶縁物 6 1 4 が
5 形成されている。ここでは、ポジ型の感光性アクリル樹脂膜を用いることにより形成する。

また、成膜性を良好なものとするため、絶縁物 6 1 4 の上端部または下端部に曲率を有する曲面が形成されるようにする。例えば、絶縁物 6 1 4 の材料としてポジ型の感光性アクリルを用いた場合、絶縁物 6 1 4 の上端部のみに曲率
10 半径 ($0.2 \mu\text{m} \sim 3 \mu\text{m}$) を有する曲面を持たせることが好ましい。また、絶縁物 6 1 4 として、感光性の光によってエッチャントに不溶解性となるネガ型、或いは光によってエッチャントに溶解性となるポジ型のいずれも使用することができる。

第 1 の電極 6 1 3 上には、発光物質を含む層 6 1 6、および第 2 の電極 6 1
15 7 がそれぞれ形成されている。ここで、陽極として機能する第 1 の電極 6 1 3 に用いる材料としては、仕事関数の大きい材料を用いることが望ましい。例えば、ITO (インジウムスズ酸化物) 膜、ITSO (インジウムスズシリコン酸化物)、インジウム亜鉛酸化物 (IZO) 膜、窒化チタン膜、クロム膜、タングステン膜、Zn 膜、Pt 膜などの単層膜の他、窒化チタンとアルミニウム
20 を主成分とする膜との積層、窒化チタン膜とアルミニウムを主成分とする膜と窒化チタン膜との 3 層構造等を用いることができる。なお、積層構造とすると、配線としての抵抗も低く、良好なオーミックコンタクトがとれ、さらに陽極として機能させることができる。

また、発光物質を含む層 6 1 6 は、蒸着マスクを用いた蒸着法、またはインクジェット法によって形成される。発光物質を含む層 6 1 6 には、本発明の有機金属錯体が含まれる。また、これらの有機金属錯体に組み合わせて用いる材料としては、低分子系材料、中分子材料（オリゴマー、デンドリマーを含む）、
5 または高分子系材料であっても良い。また、発光物質を含む層に用いる材料としては、通常、有機化合物を単層もしくは積層で用いる場合が多いが、本発明においては、有機化合物からなる膜の一部に無機化合物を用いる構成も含めることとする。

さらに、発光物質を含む層 6 1 6 上に形成される第 2 の電極（陰極） 6 1 7
10 に用いる材料としては、仕事関数の小さい材料（Al、Ag、Li、Ca、またはこれらの合金 MgAg、MgIn、AlLi、CaF₂、またはCaN）を用いればよい。なお、発光物質を含む層 6 1 6 で生じた光が第 2 の電極 6 1 7 を透過させる場合には、第 2 の電極（陰極） 6 1 7 として、膜厚を薄くした金属薄膜と、透明導電膜（ITO（酸化インジウム酸化スズ合金）、酸化インジウム酸化亜鉛合金（In₂O₃—ZnO）、酸化亜鉛（ZnO）等）との積層を用いるのが良い。
15

さらにシール材 6 0 5 で封止基板 6 0 4 を素子基板 6 1 0 と貼り合わせることで、素子基板 6 1 0、封止基板 6 0 4、およびシール材 6 0 5 で囲まれた空間 6 0 7 に発光素子 6 1 8 が備えられた構造になっている。なお、空間 6
20 0 7 には、不活性気体（窒素やアルゴン等）が充填される場合の他、シール材 6 0 5 で充填される構成も含むものとする。

なお、シール材 6 0 5 にはエポキシ系樹脂を用いるのが好ましい。また、これらの材料はできるだけ水分や酸素を透過しない材料であることが望ましい。

また、封止基板604に用いる材料としてガラス基板や石英基板の他、FRP (Fiberglass-Reinforced Plastics)、PVF (ポリビニルフロライド)、マイラー、ポリエステルまたはアクリル等からなるプラスチック基板を用いることができる。

- 5 以上のようにして、本発明の発光素子を有する発光装置を得ることができる。
- 以上のような、本発明を適用した発光装置は、本発明の発光素子が燐光を発光するものであり発光効率のよいものであることから、低消費電力なものである。

なお、本実施例に示す発光装置は、実施例3に示した発光素子の構成を自由に組み合わせて実施することが可能である。さらに本実施例に示す発光装置は、

- 10 必要に応じてカラーフィルター等の色度変換膜を用いてもよい。

また、本発明で発光素子を有する発光装置を用いて完成させた様々な電気器具について説明する。本発明を適用した発光装置が低消費電力なものであることから、当該発光装置を適用した電子機器においても、例えば表示部に係る電力を軽減できる。

- 15 本発明を用いて形成される発光装置を用いて作製された電気器具として、テレビジョン、ビデオカメラ及びデジタルカメラなどのカメラ、ゴーグル型ディスプレイ (ヘッドマウントディスプレイ)、ナビゲーションシステム、音響再生装置 (カーオーディオ、オーディオコンポ等)、パーソナルコンピュータ、ゲーム機器、携帯情報端末 (モバイルコンピュータ、携帯電話、携帯型ゲーム
- 20 機または電子書籍等)、記録媒体を備えた画像再生装置 (具体的にはデジタルビデオディスク (DVD) 等の記録媒体を再生し、その画像を表示しうる表示装置を備えた装置) などが挙げられる。このような電気器具の具体例を図10に示す。

ここで、図10は携帯電話であり、本体2701、筐体2702、表示部2703、音声入力部2704、音声出力部2705、操作キー2706、外部接続ポート2707、アンテナ2708等を含む。本発明の発光素子を有する発光装置をその表示部2703に用いることにより作製される。

- 5 特に携帯電話などの充電を必要とする電子機器においては、表示部に係る消費電力低くすることによって、充電後、より長時間に渡って使用することができる。

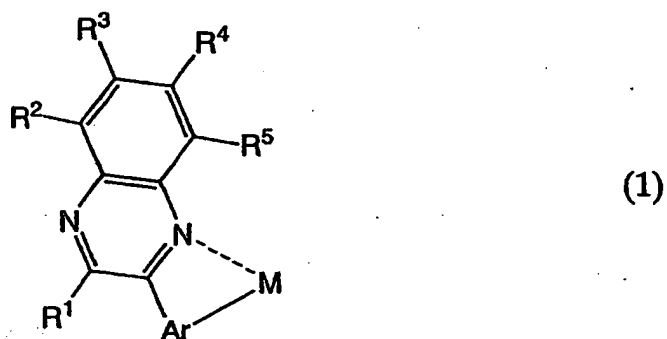
10

15

20

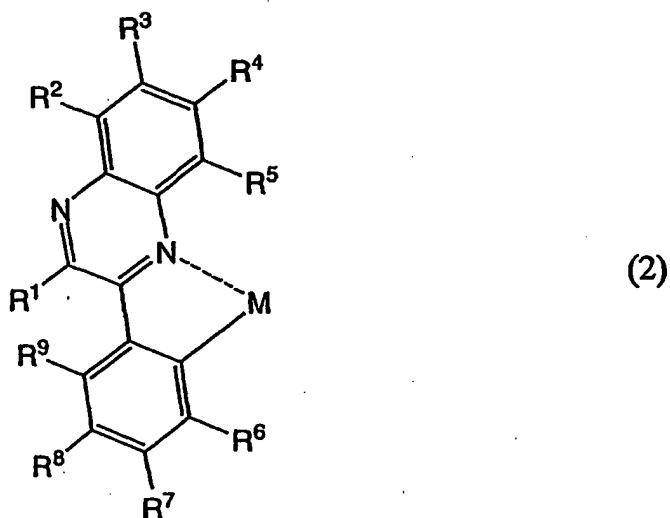
請求の範囲

1. 下記一般式(1)で表される構造を有する有機金属錯体。



- 5 (式中、 $R^1 \sim R^5$ は水素、ハロゲン元素、アシル基、アルキル基、アルコキシル基、アリール基、シアノ基、複素環残基のいずれかを表す。またArは、電子吸引性置換基を有するアリール基または電子吸引性置換基を有する複素環残基を表す。また、Mは第9族元素または第10族元素を表す。)

- 10 2. 下記一般式(2)で表される構造を有する有機金属錯体。

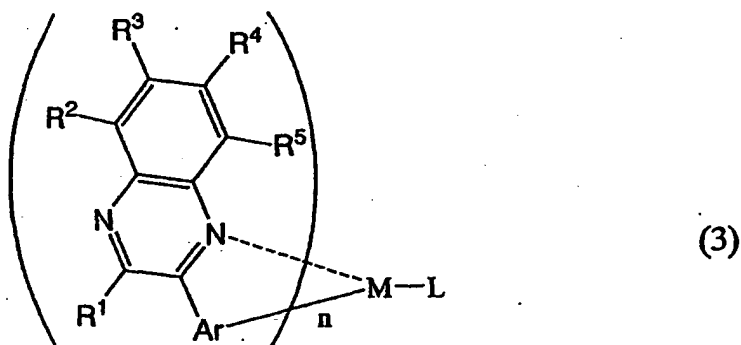


- (式中、 $R^1 \sim R^5$ は水素、ハロゲン元素、アシル基、アルキル基、アルコキシル

基、アリール基、シアノ基、複素環残基のいずれかを表す。また $R^6 \sim R^9$ のいずれかは電子吸引性置換基を有し、さらに水素、ハロゲン元素、アシル基、アルキル基、アルコキシル基、アリール基、シアノ基、複素環残基のいずれかを表す。また、Mは第9族元素または第10族元素を表す。)

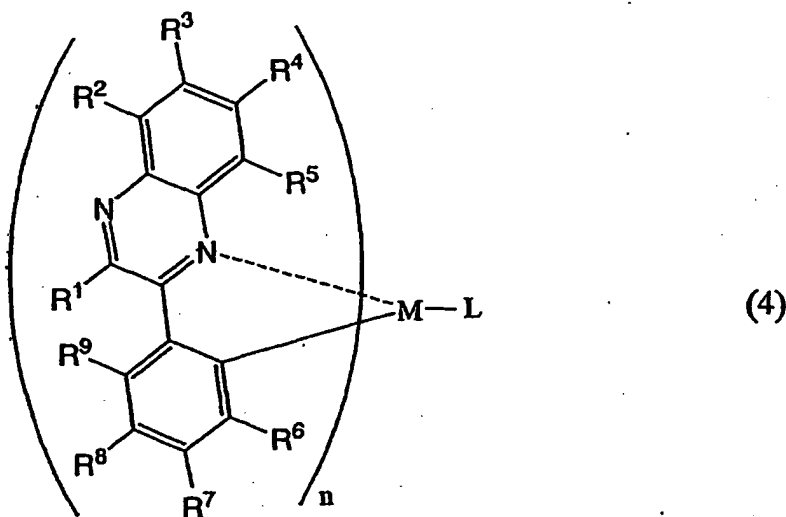
5

3. 下記一般式(3)で表される有機金属錯体。



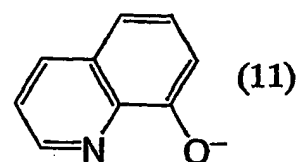
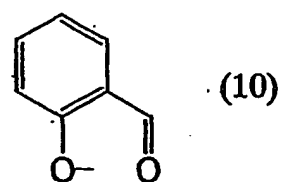
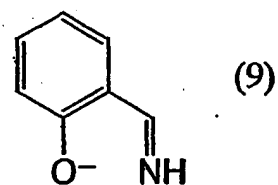
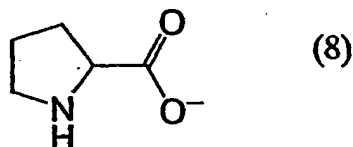
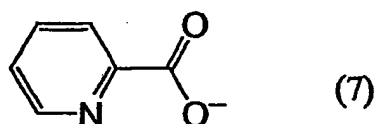
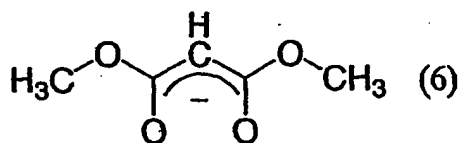
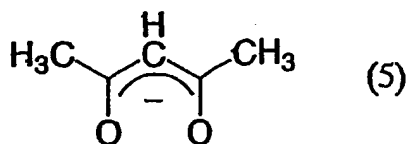
(式中、 $R^1 \sim R^5$ は水素、ハロゲン元素、アシル基、アルキル基、アルコキシル基、アリール基、シアノ基、複素環残基のいずれかを表す。またArは、電子吸引性置換基を有するアリール基または電子吸引性置換基を有する複素環残基を表す。また、Mは第9族元素または第10族元素を表し、前記Mが第9族元素の場合は $n=2$ 、第10族元素の場合は $n=1$ となる。またLは、ベータジケトン構造を有するモノアニオン性の配位子、またはカルボキシル基を有するモノアニオン性の二座キレート配位子、またはフェノール性水酸基を有するモノアニオン性の二座キレート配位子、のいずれかを表す。)

4. 下記一般式(4)で表される有機金属錯体。



- (式中、 $R^1 \sim R^5$ は水素、ハロゲン元素、アシル基、アルキル基、アルコキシル基、アリール基、シアノ基、複素環残基のいずれかを表す。また $R^6 \sim R^9$ のいずれかは電子吸引性置換基を有し、さらに水素、ハロゲン元素、アシル基、アルキル基、アルコキシル基、アリール基、シアノ基、複素環残基のいずれかを表す。また、Mは第9族元素または第10族元素を表し、前記Mが第9族元素の場合は $n=2$ 、第10族元素の場合は $n=1$ となる。またLは、ベータジケトン構造を有するモノアニオン性の配位子、またはカルボキシル基を有するモノアニオン性の二座キレート配位子、またはフェノール性水酸基を有するモノアニオン性の二座キレート配位子、のいずれかを表す。)

5. 請求項3または請求項4に記載の有機金属錯体において、前記Lが下記構造(5)～(11)に示すモノアニオン性の二座キレート配位子のいずれかであることを特徴とする有機金属錯体。



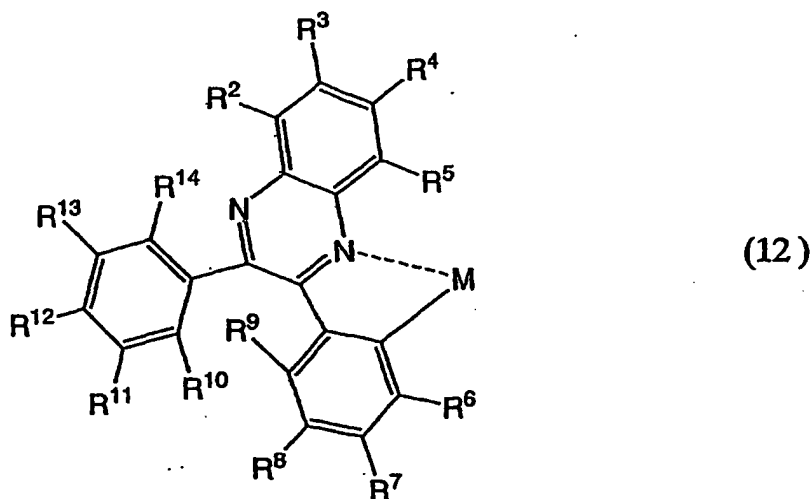
6. 請求項1乃至請求項4に記載の有機金属錯体において、前記電子吸引性置換基は、ハロゲン基またはハロアルキル基である有機金属錯体。

5

7. 請求項1乃至請求項4に記載の有機金属錯体において、前記電子吸引性置換基は、フルオロ基またはトリフルオロメチル基である有機金属錯体。

8. 下記一般式(12)で表される構造を有する有機金属錯体。

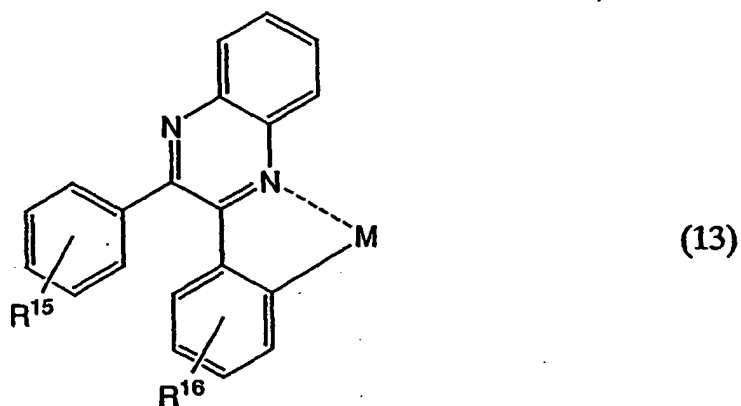
56



(式中、 $R^2 \sim R^{14}$ は水素、ハロゲン元素、アシル基、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、シアノ基、複素環残基のいずれかを表す。また、Mは第9族元素または第10族元素を表す。)

5

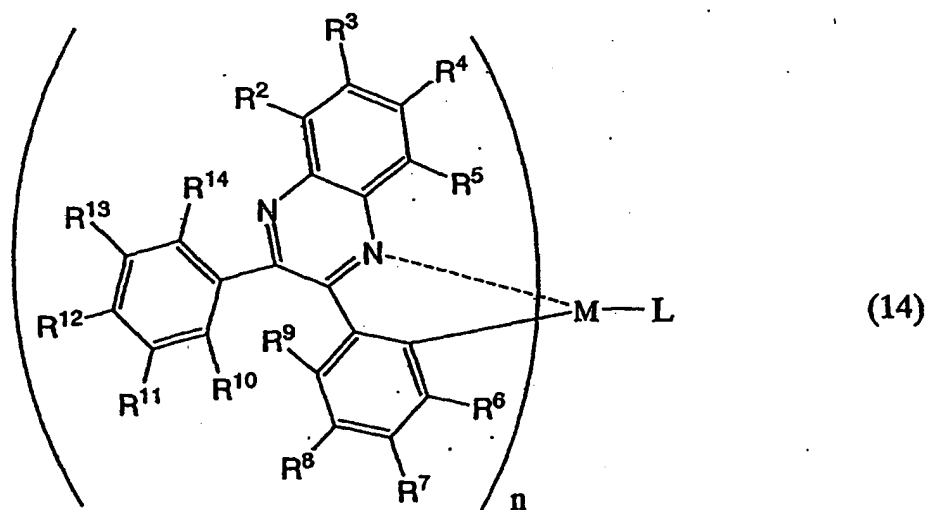
9. 下記一般式(13)で表される構造を有する有機金属錯体。



(式中、 R^{15} または R^{16} は水素、ハロゲン元素、ハロアルキル基のいずれかを表す。また、Mは第9族元素または第10族元素を表す。)

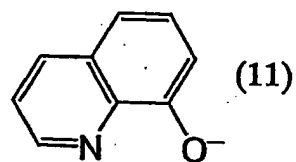
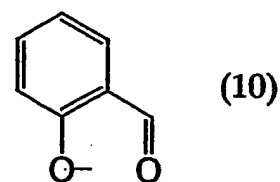
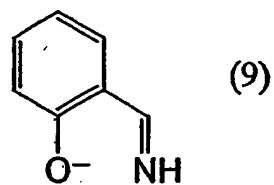
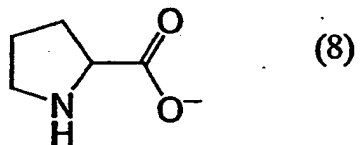
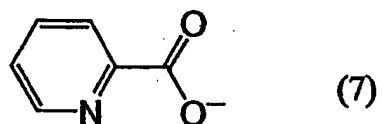
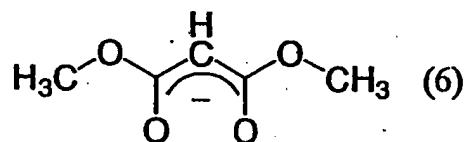
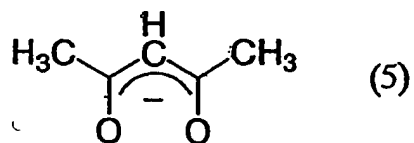
10

10. 下記一般式(14)で表される有機金属錯体。

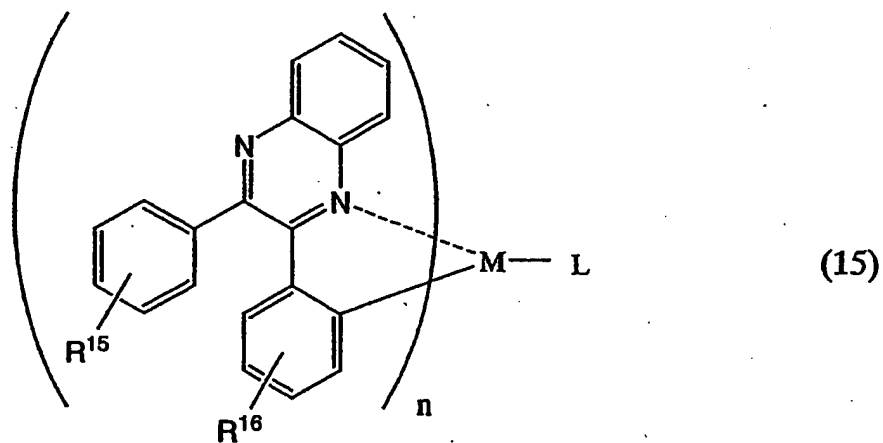


(式中、 $R^2 \sim R^{14}$ は水素、ハロゲン元素、アシル基、アルキル基、アルコキシル基、アリール基、シアノ基、複素環残基のいずれかを表す。また、Mは第9族元素または第10族元素を表し、前記Mが第9族元素の場合は $n=2$ 、第10族元素の場合は $n=1$ となる。またLは、ベータジケトン構造を有するモノアニオン性の配位子、またはカルボキシル基を有するモノアニオン性の二座キレート配位子、またはフェノール性水酸基を有するモノアニオン性の二座キレート配位子、のいずれかを表す。)

- 10 11. 請求項10に記載の有機金属錯体において、前記Lが下記構造(5)～(11)に示すモノアニオン性の二座キレート配位子のいずれかであることを特徴とする有機金属錯体。



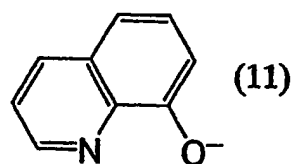
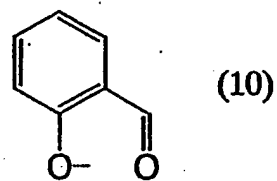
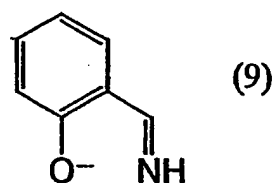
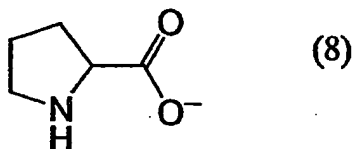
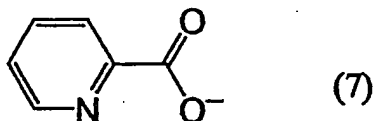
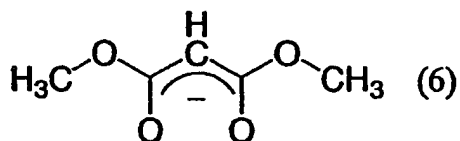
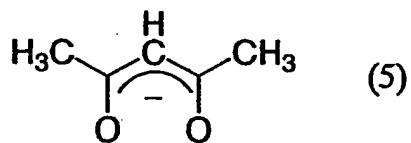
12. 下記一般式(15)で表される有機金属錯体。



- 5 (式中、 R^{15} または R^{16} は水素、ハロゲン元素、ハロアルキル基のいずれかを表す。また、Mは第9族元素または第10族元素を表し、前記Mが第9族元素の場合は $n=2$ 、第10族元素の場合は $n=1$ となる。またLは、ベータジケトン構造を有するモノアニオン性の配位子、またはカルボキシル基を有するモノ

ノアニオン性の二座キレート配位子、またはフェノール性水酸基を有するモノアニオン性の二座キレート配位子、のいずれかを表す。)

13. 請求項12に記載の有機金属錯体において、前記Lが下記構造(5)～(11)に示すモノアニオン性の二座キレート配位子のいずれかであることを特徴とする有機金属錯体。



- 10 14. 請求項8に記載の有機金属錯体において、 $R^6 \sim R^9$ のいずれかが電子吸引性置換基である有機金属錯体。

15. 請求項10に記載の有機金属錯体において、 $R^6 \sim R^9$ のいずれかが電子吸引性置換基である有機金属錯体。

16. 請求項9に記載の有機金属錯体において、 R^{15} または R^{16} のいずれかが電子吸引性置換基である有機金属錯体。

- 5 17. 請求項12に記載の有機金属錯体において、 R^{15} または R^{16} のいずれかが電子吸引性置換基である有機金属錯体。

18. 請求項14に記載の有機金属錯体において、前記電子吸引性置換基は、ハロゲノ基またはハロアルキル基である有機金属錯体。

10

19. 請求項15に記載の有機金属錯体において、前記電子吸引性置換基は、ハロゲノ基またはハロアルキル基である有機金属錯体。

20. 請求項16に記載の有機金属錯体において、前記電子吸引性置換基は、
15 ハロゲノ基またはハロアルキル基である有機金属錯体。

21. 請求項17に記載の有機金属錯体において、前記電子吸引性置換基は、ハロゲノ基またはハロアルキル基である有機金属錯体。

- 20 22. 請求項14に記載の有機金属錯体において、前記電子吸引性置換基は、フルオロ基またはトリフルオロメチル基である有機金属錯体。

23. 請求項15に記載の有機金属錯体において、前記電子吸引性置換基は、

フルオロ基またはトリフルオロメチル基である有機金属錯体。

24. 請求項16に記載の有機金属錯体において、前記電子吸引性置換基は、フルオロ基またはトリフルオロメチル基である有機金属錯体。

5

25. 請求項17に記載の有機金属錯体において、前記電子吸引性置換基は、フルオロ基またはトリフルオロメチル基である有機金属錯体。

26. 請求項1乃至請求項4、請求項8乃至10、及び請求項12のいずれか
10 一項に記載の有機金属錯体において、前記Mがイリジウム原子または白金原子であることを特徴とする有機金属錯体。

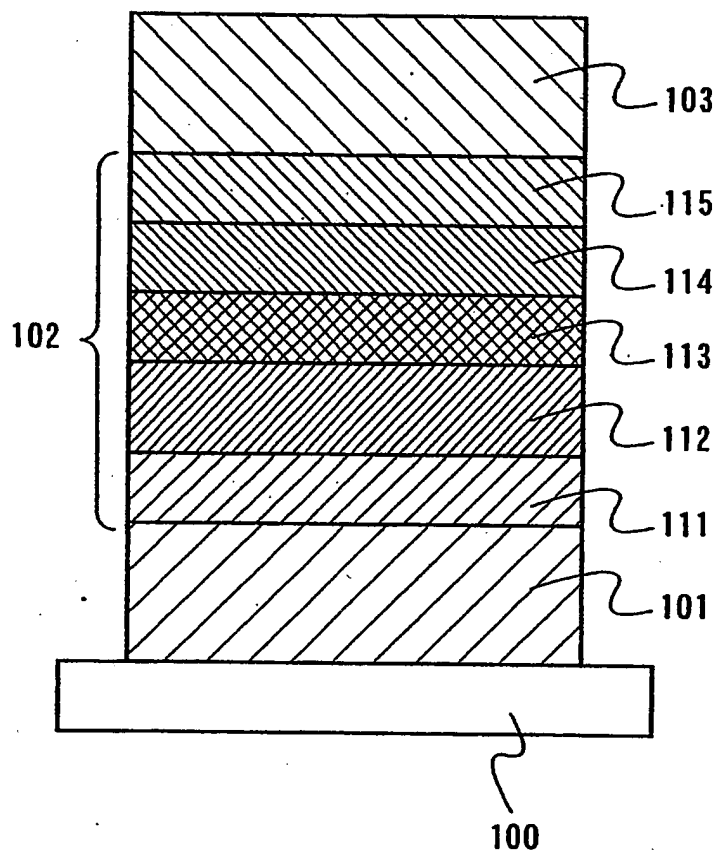
27. 請求項1乃至請求項4、請求項8乃至10、及び請求項12のいずれか
一項に記載の有機金属錯体を用いたことを特徴とする発光素子。

15

28. 請求項1乃至請求項4、請求項8乃至10、及び請求項12のいずれか
一項に記載の有機金属錯体を、発光体として用いたことを特徴とする発光素子。

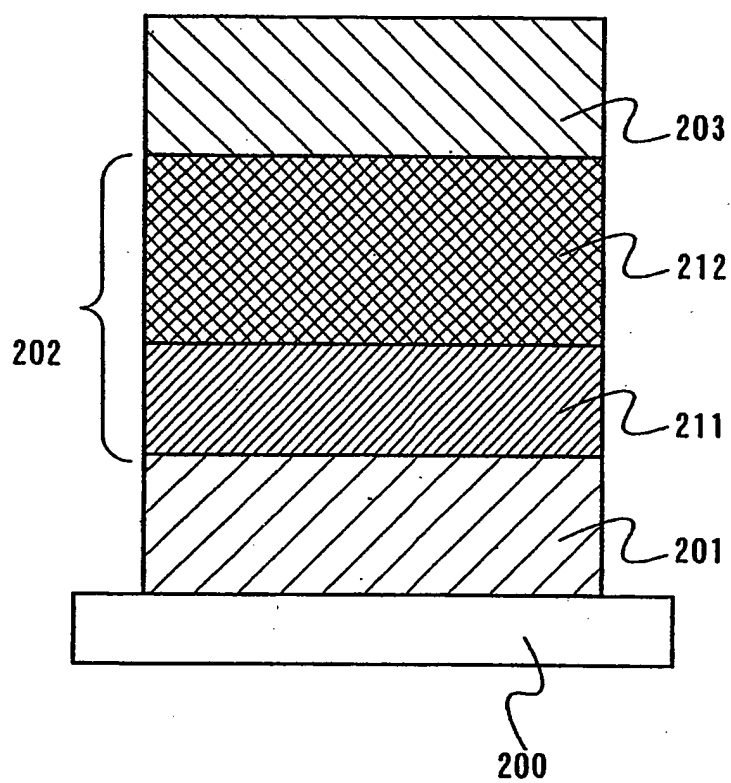
29. 請求項1乃至請求項4、請求項8乃至10、及び請求項12のいずれか
20 一項に記載の有機金属錯体をゲスト材料として用い、かつ、キノキサリン誘導体をホスト材料として用いた発光層を有することを特徴とする発光素子。

1/10



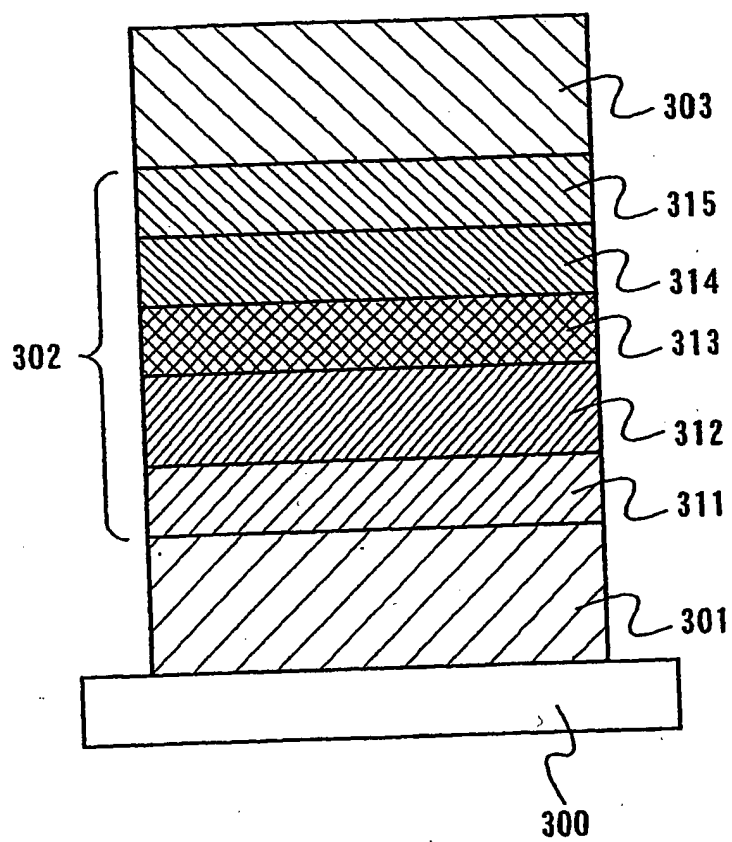
第1図

2/10



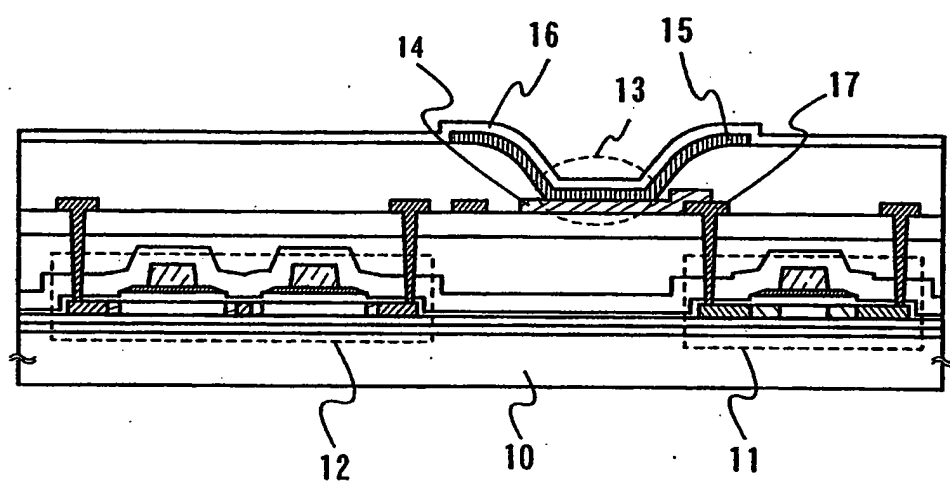
第2図

3/10



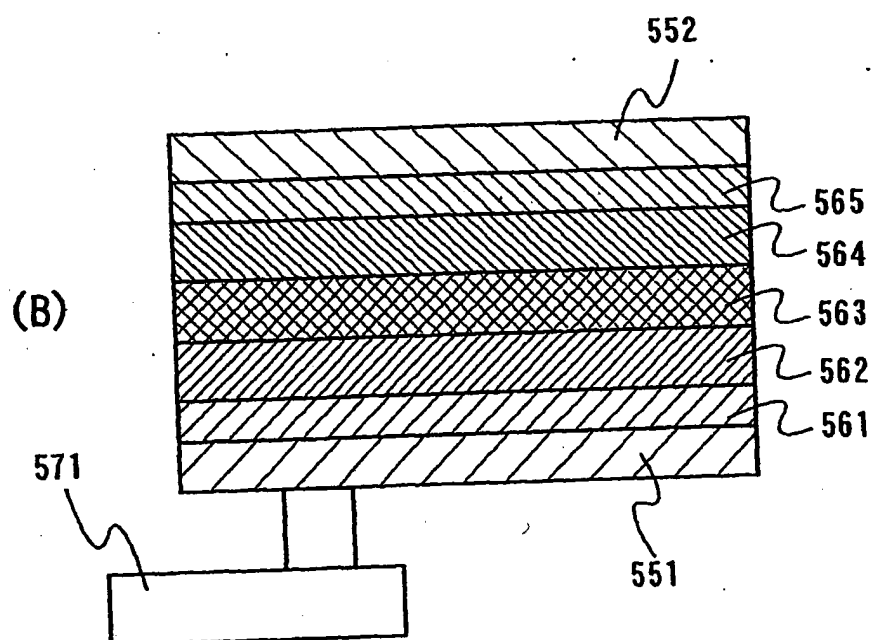
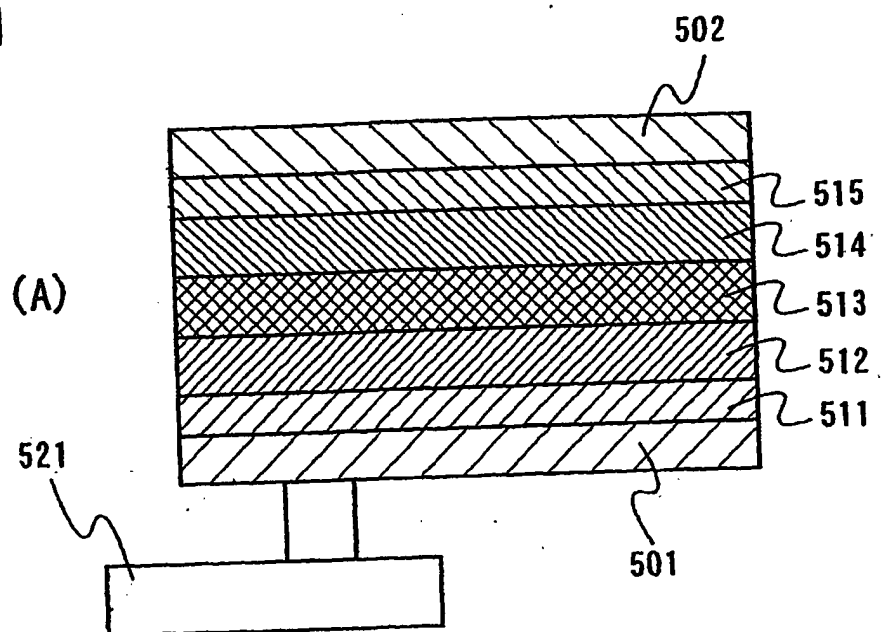
第3図

4/10

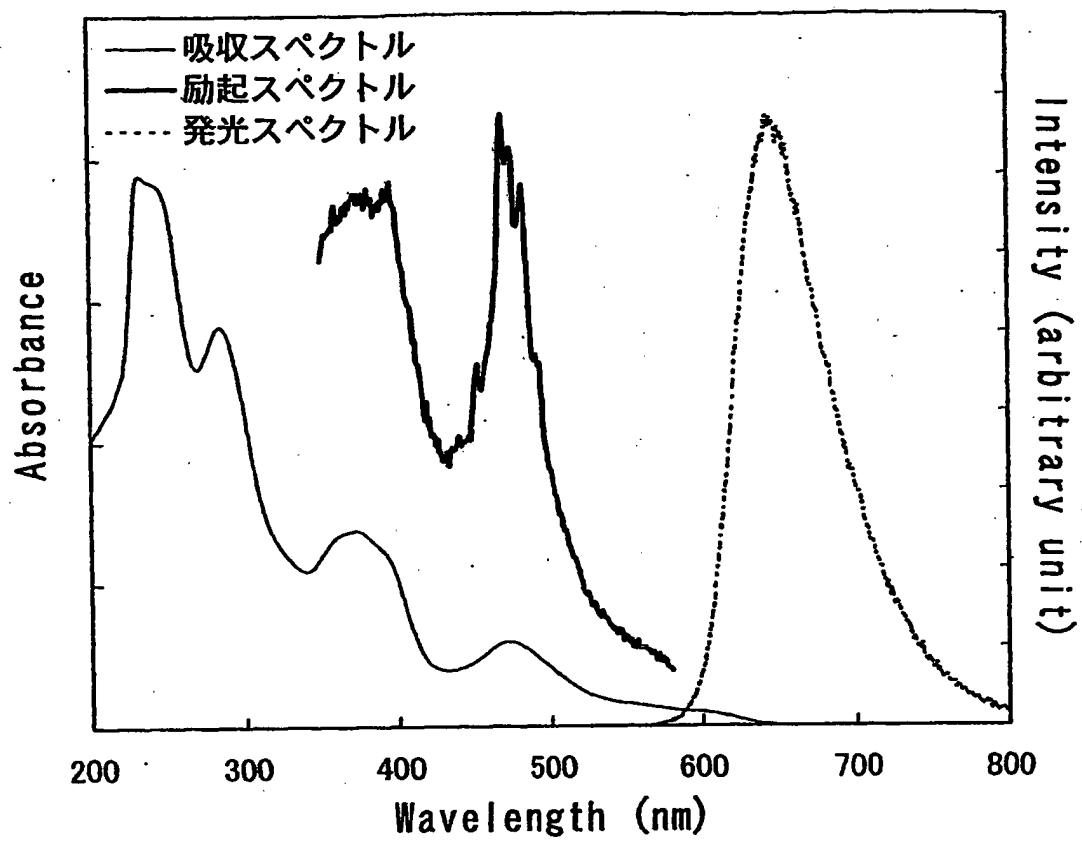


第4図

第5図

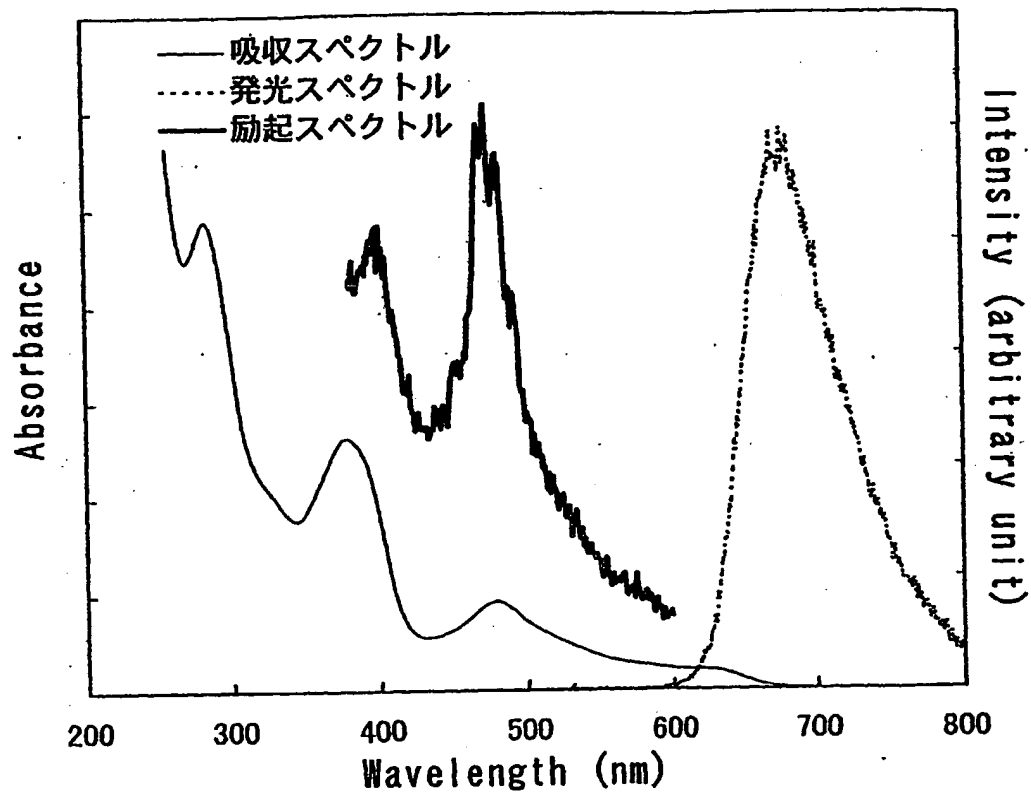


6/10



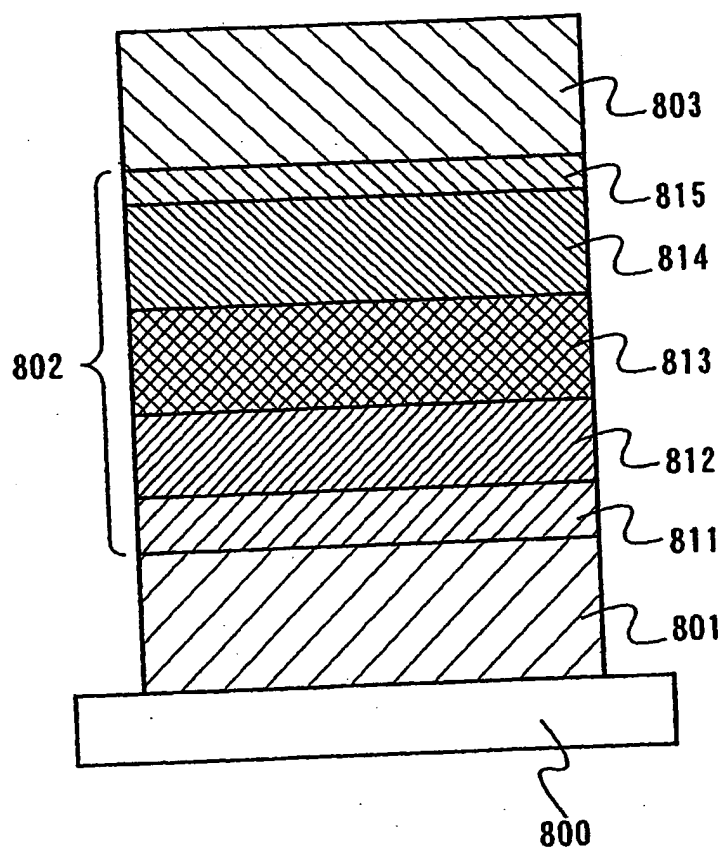
第6図

7/10



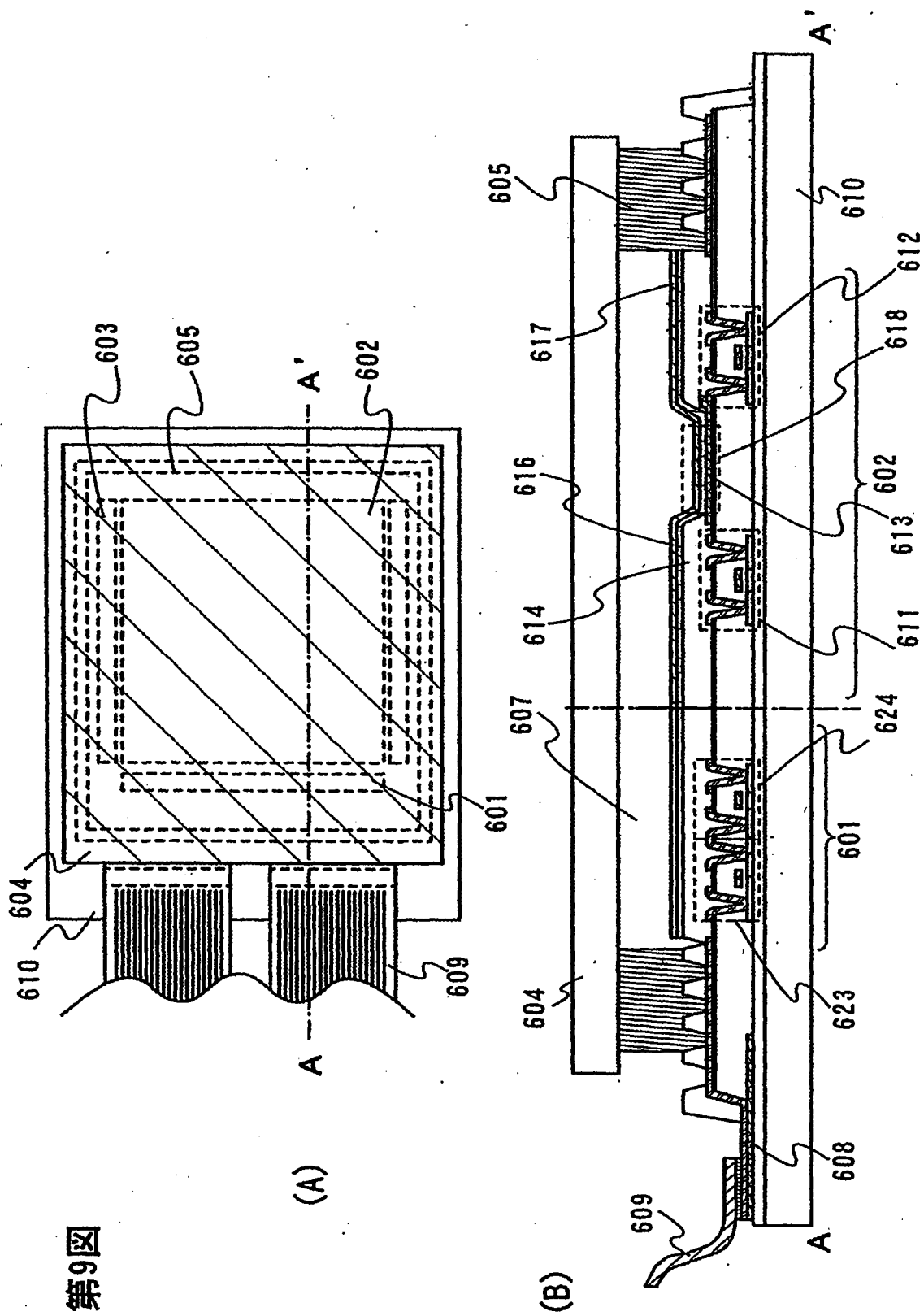
第7図

8/10

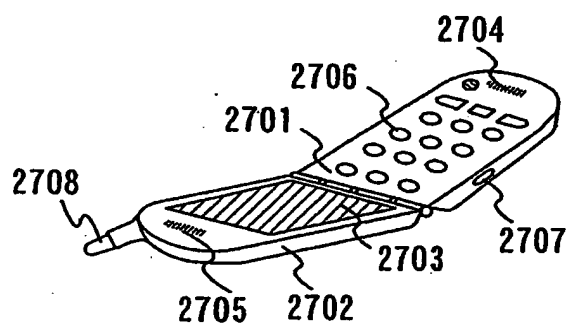


第8図

9/10



10/10



第10図

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/018079

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C07F15/00, C09K11/06, H05B33/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C07F15/00, C09K11/06, H05B33/14

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	KULIKOVA, M.V. et al., Effects of the nature of the ligand environment and metal center on the optical and electrochemical properties of platinum(II) and palladium(II) ethylenediamine complexes with heterocyclic cyclometalated ligands, Russian Journal of General Chemistry, (2000), Vol.70, No.2, pages 163 to 170, table 2	8-9, 26 1-7, 10-25, 27-29
X A	BALASHEV, K.P. et al., Synthesis and properties of palladium(II) and platinum(II) (2,3-diphenylquinoxalinato-C,N)ethylenediamine complexes, Russian Journal of General Chemistry, (1999), Vol.69, No.8, pages 1348 to 1349, full text	8-9, 26 1-7, 10-25, 27-29

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
15 March, 2005 (15.03.05)

Date of mailing of the international search report
05 April, 2005 (05.04.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/018079

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	STEEL, Peter J. et al., Cyclometalated compounds. V. Double cyclopalladation of diphenylpyrazines and related ligands, Journal of Organometallic Chemistry, 1990, Vol.395, No.3, pages 359 to 373, compounds 15, 16	8-13 1-7, 14-29
A	RASMUSSEN, Seth C. et al., Synthesis and characterization of a series of novel rhodium and iridium complexes containing polypyridyl bridging ligands: potential uses in the development of multimetal catalysts for carbon dioxide reduction, Inorganic Chemistry, 1990, Vol.29, No.20, pages 3926 to 3932	1-29

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁷ C07F15/00, C09K11/06, H05B33/14

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁷ C07F15/00, C09K11/06, H05B33/14

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	KULIKOVA, M. V. et al., Effects of the nature of the ligand environment and metal center on the optical and electrochemical properties of platinum(II) and palladium(II) ethylenediamine complexes with heterocyclic cyclometalated ligands, Russian Journal of General Chemistry, (2000), Vol.70 No.2, p.163-170 Table 2	8-9, 26 1-7, 10-25 , 27-29

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に関する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

15.03.2005

国際調査報告の発送日

05.4.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

本堂裕司

4H

9049

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	BALASHEV, K. P. et al., Synthesis and properties of palladium(II) and platinum(II) (2,3-diphenylquinoxalinato-C,N)ethylenediamine complexes, Russian Journal of General Chemistry, (1999), Vol.69 No.8, p.1348-1349 文献全体	8-9, 26 1-7, 10-25 , 27-29
X A	STEEL, Peter J. et al., Cyclometalated compounds. V. Double cyclopalladation of diphenylpyrazines and related ligands, Journal of Organometallic Chemistry, 1990, Vol.395 No.3, p.359-373 化合物15, 16	8-13 1-7, 14-29
A	RASMUSSEN, Seth C. et al., Synthesis and characterization of a series of novel rhodium and iridium complexes containing polypyridyl bridging ligands: potential uses in the development of multimetal catalysts for carbon dioxide reduction, Inorganic Chemistry, 1990, Vol.29 No.20, p.3926-3932	1-29